

N° D'ORDRE

107 THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

TCHAO YIN LAI

趙雁來

Ingénieur I. C. L.

Licencié es Sciences Physiques

Elève de l'Institut Franco-Chinois

1^{re} THÈSE. - ETUDE SUR LES ETHERS BROMHYDRIQUES DES
ALCOOLS PRIMAIRES α - ACÉTYLÉNIQUES.

2^e THESE. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues en Novembre 1932, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD. *Président*

J. THOVERT. }
R. LOCQUIN. . } *Examineurs*

LYON
IMPRIMERIE Ch. ROCHE
13, Rue de la Bombarde, 13

1932

THÈSES

de

Doctorat ès-Sciences Physiques



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

TCHAO YIN LAI

趙雁來

Ingénieur I. C. L.

Licencié es Sciences Physiques

Elève de l'Institut Franco-Chinois

1^{re} THÈSE. - ETUDE SUR LES ÉTHERS BROMHYDRIQUES DES
ALCOOLS PRIMAIRES α - ACÉTYLÉNIQUES.

2^e THÈSE. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues en Novembre 1932, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD. *Président*

J. THOVERT. }
R. LOCQUIN. . } *Examineurs*

LYON
IMPRIMERIE C. ROCHE

13 Rue de la Bombarde, 13

1932

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O. ✱, ☉ I., ☒, P. N. Membre de l'Institut.

Assesseur

M. VANEY, ✱, ☉ I., ☒.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱, ☉ I.
 GÉRARD, O. ✱, ☉ I., ☒ C.
 RIGOLLOP, ✱, ☉ I.
 OFFRET, ✱, ☉ I., ☒.
 COUTURIER, ✱, ☉ I., ☒.



Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O. ✱, ☉ I., ☒, P. N. Membre de l'Institut. *Chimie générale.*
 DULAC, ✱, ☉ I. *Calcul différentiel et intégral.*
 MASCART, ✱, ☉ I., ☒ *Astronomie physique.*
 SIRE, ☉ I., ☒ *Mécanique rationnelle et appliquée.*
 MEUNIER, O. ✱, ☉ I. *Chimie industrielle.*
 BEAUVERIE, ✱, ☉ I., ☒ *Botanique.*
 THOVERT, ✱, ☉ I., ☒ *Physique.*
 CARDOT, ☉ *Physiologie générale et comparée.*
 VANEY, ✱, ☉ I., ☒ *Zoologie.*
 LONGCHAMON, ✱, ☉ I. *Minéralogie théorique et appliquée.*
 LOCQUIN, ✱, ☉ I. *Chimie générale.*
 ROMAN, ☉ I. *Géologie.*
 DÉJARDIN, ☉ *Physique.*
 DOUIN, ✱, ☉ I., ☒ *Botanique.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. LEMARCHAND, ☉ I. *Chimie industrielle.*
 EYRAUD, ☉ I. *Mathématiques.*
 SOLLAUD, ☉ I. *Zoologie.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. AUMÉRAS *Chimie physique.*
 FROMAGEOT *Chimie biologique.*
 BONNET, ☉ I. *Zoologie appliquée et zootechnie.*
 MAYET, ✱, ☉ I., ☒ *Anthropologie.*
 PELOSSE, ☉ I. *Sériciculture.*
 DONCIEUX, ☉ I. *P. C. N. supérieur.*
 SEYEWETZ, ✱, ☉ I. *Matières colorantes artificielles.*
 M^{lle} BACHRACH, ☉ I. *Physiologie.*
 MM. DARESTE DE LA CHAVANNE, ☉ I. *Géologie.*
 DUFAY *Astrophysique.*
 VIRET *Etude des Roches.*
 RANSON *Géométrie supérieure.*

Secrétaire

M^{me} NÉTIEN, ☉ I.

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

Tendre souvenir, vive reconnaissance

A MON FRÈRE AÎNÉ

Faible témoignage d'affection.

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE DOYEN V. GRIGNARD

Membre de l'Institut,

Prix Nobel.

Doyen de la Faculté des Sciences de Lyon.

Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon.

Officier de la Légion d'honneur.

Hommage de profonde gratitude et
de vive reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

Recherches sur les Éthers Bromhydriques des Alcools Primaires α - Acétyléniques

INTRODUCTION

Si les composés monoacétyléniques vrais ou disubstitués sont des corps relativement bien connus, il n'en est pas de même des composés polyacétyléniques. Pourtant ces corps présentent non seulement des propriétés très intéressantes à étudier, mais constituent encore un très vaste terrain de recherches scientifiques. En effet, en faisant varier, soit le nombre de triples liaisons dans la molécule, soit leur position relative entre elles ou par rapport aux autres fonctions, on obtient un nombre considérable des corps nouveaux.

Cette lacune est due principalement à la grande difficulté de préparation de ces corps extrêmement délicats ; il ne faut pas songer à créer les triples liaisons dans la molécule au moyen des réactifs habituels, tels que l'amidure de sodium, la potasse alcoolique, etc., la seule voie praticable est alors celle de la synthèse. Mais on ne connaît comme agents de synthèse que les carbures acétyléniques vrais qui sont

des corps toujours assez difficiles à préparer ; si l'on tient compte encore du mauvais rendement de ces opérations et des manipulations intermédiaires multiples qu'on a à effectuer avant d'arriver au terme final, on comprend pourquoi la chimie de ces composés a été délaissée jusqu'à nos jours.

M. Grignard, avec plusieurs collaborateurs, s'est attaché depuis plusieurs années à attaquer ce problème épineux. C'est ainsi qu'avec Pérrichon (1), ils ont trouvé une méthode de préparation des cétones α - α' -diacétyléniques ; avec Tchéou Faki, ils ont préparé des carbures α -diacétyléniques ; avec Lapeyre (3), ils ont préparé des carbures α - α' -éthyléno-acétyléniques, et tout dernièrement encore, avec Liang Ki-Kwei (4), ils ont préparé et étudié des alcools secondaires α - α' -diacétyléniques. C'est en vue de contribuer à ces recherches que nous avons commencé les présents travaux.

Nous avons pris tout d'abord comme sujet de nos recherches, les cétones α - α' -diacétyléniques qui présentent un intérêt particulier ; d'une part, leurs triples liaisons encadrant la fonction cétonique confèrent à la molécule des propriétés nouvelles, d'autre part, elles sont peu connues, les seules représentants étant à notre connaissance, les suivantes : (a) la di-(t-butyléthynyl)-cétone, préparée par Ivitzky (5), au moyen du phosgène sur le dérivé sodé du carbure cor-

(1) PÉRRICHON (1925), *Thèse doctorat*, Lyon.

(2) TCHÉOU FAKI (1928), *Thèse doctorat*, Lyon.

(3) LAPEYRE (1929), *Thèse doctorat*, Lyon.

(4) LIANG KI-KWEI (1932), *Thèse doctorat*, Lyon.

(5) IVITZKY, (1924), *Bull.*, t. 35, p. 359.

de Pérrichon, nous devons reconnaître que notre échec dans ce domaine est complet. Même en faisant varier les conditions opératoires et en apportant un soin rigoureux dans la préparation de nos matières premières, nous avons toujours obtenu, au lieu des cétones cherchées, une *résine* plus ou moins foncée et transparente. Cette résine se carbonise en produisant une fumée jaune abondante quand on essaie de la distiller, même sous un très bon vide. Néanmoins, malgré la négativité des résultats de nos recherches, nous croyons utile d'en donner ici un résumé.

Nous avons opéré avec deux carbures acétyléniques, l'un appartenant à la série aliphatique, l'*heptyne* et l'autre à la série aromatique, le *phénylacétylène* ; mais les résultats observés sont presque toujours les mêmes.

1° L'addition de la première molécule du magnésien de l'*heptyne* à une solution de chlorure de cyanogène donne toujours le même *précipité, blanc, pulvérulent*, indiqué par Grignard et Courtot (6). Ce précipité reste blanc même quand on porte la température à 70°-80°, en remplaçant l'éther par du toluène.

2° L'addition de la première molécule du magnésien de *phénylacétylène* détermine, presque dès le commencement de l'addition, une séparation en deux couches dont l'inférieure est *huileuse* et fortement *brune*.

3° Quand on ajoute au produit de la première phase, la deuxième molécule du magnésien acétylénique,

(6) GRIGNARD ET COURTOT (1915), *Bull.*, t. 17, p. 228.

qu'il appartienne à la série aliphatique ou à la série aromatique, on observe *toujours* une coloration en brun du milieu réactionnel. Cette coloration s'accroît de plus en plus, au cours de la réaction, pour devenir finalement noire quand on porte la température vers 70°-80°, après l'addition totale du magnésien. Dans le cas particulier du magnésien de l'heptyne, le précipité blanc obtenu dans la première phase de la réaction devient noir par l'addition de la deuxième molécule du magnésien.

4° Après 6 heures de chauffage à 90°, le liquide noir, versé dans l'eau glacée chlorhydrique, ne donne aucune réaction apparente. La solution, noire, qui ne présente presque plus de réaction de carbure acétylénique vrai, *ne donne aucune réaction de cétone*.

5° La distillation du liquide donne un peu de *nitrile*, seul corps défini isolable ; tout le reste est résinifié.

6° Quand on ajoute du magnésien acétylénique dans une solution étherée de nitrile pur, obtenu au moyen du même magnésien sur le chlorure de cyanogène, le liquide se colore tout à fait de la même façon que dans 3° et le produit de la réaction est semblable à celui obtenu en 5°.

7° Quand on répète l'expérience de Pérrichon sur la diundécynylcétone, on obtient un peu du liquide bouillant à 250°-260° sous 15 mm., dont les constantes correspondent à peu près à celles données par cet auteur ; mais le rendement en ce produit est loin d'être aussi bon que le sien. D'autre part, le liquide obtenu se colore vite en brun de sorte que nous n'avons pas pu en faire l'analyse.

Des faits résumés plus haut, nous avons tiré les conclusions suivantes :

a) que la coloration brune foncée est *concomitante* de la réaction (B) engendrant le dérivé magnésien de la cétimine de la cétone diacétylénique ($R-C\equiv C-C-C\equiv C-R$) et constitue peut-être l'indice de sa formation, d'après 3° et 6°.

b) Que l'impossibilité d'obtenir les cétones diacétyléniques indique que ces cétones ne se sont jamais formées, d'après 4° ; que ce fait n'est pas dû à leur décomposition au moment de la distillation.

c) Que le dérivé magnésien de la cétimine ou la cétimine elle-même doit se polymériser au fur et à mesure de sa formation, ce qui explique pourquoi nous n'obtenons pas les cétones cherchées.

d) Que la possibilité d'obtenir la diundécynylcétone est due probablement au grand poids moléculaire de sa cétimine, qui, de ce fait, ne se polymérise pas aussi facilement que la cétimine de la diheptynylcétone et de la diphénéthynylcétone.

e) Que l'action du magnésien acétylénique sur le nitrile, ou sur son dérivé magnésien, est assez difficile, puisqu'un chauffage de 5 à 6 heures à 90° ne peut pas rendre la réaction complète, d'après 4° et 5°.

Au moment où nous nous préparions à vérifier nos conclusions, un travail de Mignonac et Hoffmann (7) sur l'action du magnésien acétylénique sur les nitriles

(7) HOFFMANN (1931), *Thèse doctorat*, Strasbourg.

ordinaires était publié. Ces auteurs ont abouti à des conclusions à peu près semblables aux nôtres, de sorte que nous nous sommes décidés à arrêter ces recherches.

C'est alors que nous avons commencé une autre série de recherches sur les éthers bromhydriques des alcools primaires α -acétyléniques et c'est une partie de ces recherches qui constitue le sujet proprement dit du présent travail.

Le choix de ces composés comme sujet de nos recherches, a été motivé par ce fait que leur atome de brome doit être extrêmement mobile et possède une réactivité exceptionnelle, par analogie avec le bromure d'allyle qui possède, comme nous le savons, un atome de brome extrêmement mobile, parce que situé à côté d'une double liaison ; il y avait bien lieu de penser que si nous remplacions la double liaison par une triple, c'est-à-dire si nous préparions les corps ayant la formule générale : $R-C\equiv C-CH^1Br$, qui n'est autre chose que les éthers bromhydriques des alcools primaires α -acétyléniques, la mobilité de cet atome de brome serait encore plus grande, ce qui nous permettrait de nous en servir comme matière première pour effectuer une série de synthèses très intéressantes. Citons seulement les plus importantes :

a) Action de *sodium*, nous donnant, par une simple réaction de Würtz, des *carbures* γ -diacétyléniques : $R-C\equiv C-CH^1-CH^2-C\equiv C-R$, corps peu connus encore, le seul représentant de cette série de carbures étant, à notre connaissance, le dipropargyle,

b) Action de *magnésium* nous donnant le *magnésien* correspondant, ce qui nous permettrait de réaliser toutes ces réactions si fécondes que les *magnésiens* sont seuls capables de donner.

c) Action sur un *magnésien* ou un *dérivé sodé* de carbure acétylénique nous donnant, par simple soudure, les carbures *β-diacétyléniques*, $R-C \equiv C| - CH^2 - C \equiv C - R'$ corps aussi très peu connus, puisqu'on ne connaît que le diphénéthylmyméthane, préparé par Grignard et Lapeyre (8).

d) Action d'un *magnésien saturé*, nous donnant les carbures *acétyléniques disubstitués* ayant la triple liaison à l'endroit voulu dans l'intérieur de la molécule, ce qui n'est pas facilement réalisable par les méthodes actuellement connues.

D'autre part, les bromures que nous nous proposons de préparer, ainsi que les alcools primaires α -acétyléniques qui leur donnent naissance sont aussi des corps peu connus, puisque parmi les premiers on ne connaît que le bromure de propargyle, tandis que dans les derniers, en dehors des alcools méthylpropargylique, amylpropargylique, hexylpropargylique et phénylpropargylique, on ne connaît rien ; il est donc intéressant de compléter la série et d'étudier les propriétés.

Pour plus de clarté, le présent mémoire est divisé en deux parties :

PREMIÈRE PARTIE. — PRÉPARATION DES ALCOOLS PRIMAIRES α -ACÉTYLÉNIQUES ET DE LEURS BROMURES

(8) LAPEYRE, Loc. cit.

Elle se divise en trois chapitres :

Chapitre I. — *Préparation des carbures acétyléniques vrais.* — Nous passerons en revue les différentes méthodes dont on dispose actuellement dans les laboratoires. Nous donnerons les différentes remarques que nous avons rassemblées au cours de ces recherches, dans l'espoir qu'elles pourront être utiles à ceux qui auront besoin de ces carbures qui constituent presque toujours le point de départ dans la préparation des composés acétyléniques. Enfin, nous donnerons en détail la méthode, modifiée par nous, de Lebeau et Picon pour la préparation des premiers termes des carbures acétyléniques vras de la série aliphatique, au moyen du dérivé sodé de l'acétylène réagissant sur l'iodure d'alcoyle dans l'ammoniac liquide. Cette méthode nous a permis de préparer, avec une grande facilité, une quantité assez importante de butyne.

Chapitre II. — *Préparation des Alcools Primaires α -acétyléniques.* — Nous indiquerons le mode opératoire pour ces préparations, le supposant le meilleur, aussi bien au point de vue rendement qu'au point de vue commodité de réalisation. Nous verrons comment nous sommes arrivés à ramener le temps de préparation d'une molécule d'alcool de 2-3 jours à 20-30 minutes avec un rendement meilleur que l'ancien. Nous donnerons les constantes des trois alcools nouveaux que nous avons eu l'occasion de préparer.

Chapitre III. — *Préparation des Ethers Bromhydriques des alcools primaires α -acétyléniques.* — Nous

étudierons l'étherification de ces alcools et l'obtention des bromures correspondants. Nous en avons obtenu cinq nouveaux dont les constantes ont été déterminées.

DEUXIÈME PARTIE. — ETUDE DES CORPS PRÉPARÉS

Elle se divise également en trois chapitres :

Chapitre I. — *Etude des Alcools Primaires α -acétyléniques.*

Chapitre II. — *Etude des Ethers Bromhydriques des Alcools Primaires α -acétyléniques.* — Nous étudierons successivement l'action du *sodium*, du *magnésium*, des *magnésiens* et du *dérivé sodé des carbures acétyléniques*. Nous verrons que certaines de ces réactions prévues ont été réalisées dans de bonnes conditions et nous ont permis de préparer quelques carbures β -diacétyléniques, γ -diacétyléniques, un carbure γ -ényne et un autre acétylénique *disubstitué*.

Chapitre III. — *Etudes des carbures β et γ -diacétyléniques.*

Enfin dans la conclusion, nous passerons rapidement en revue les faits acquis.

Avant de commencer l'exposé proprement dit des résultats de nos recherches, qui ont été entièrement effectuées dans le laboratoire de chimie générale de la Faculté des sciences de Lyon, sous la haute direction de M. le Doyen Grignard, je tiens, comme mon premier devoir, à exprimer ici, à mon éminent Maître, tous mes sentiments de profonde reconnaissance

et de gratitude, pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes trois années de recherches dans son laboratoire.

Mes remerciements les plus sincères vont aussi à M. Locquin, Professeur de chimie à la Faculté des sciences de Lyon, et à M. Dœuvre, chef de travaux, pour la bienveillance qu'il ont bien voulu me témoigner.

PREMIÈRE PARTIE

Préparations des Alcools primaires α - Acétyléniques et de leurs Bromures

CHAPITRE I

Préparation des Carbures Acétyléniques Vrais

I. — CONSIDERATIONS THEORIQUES

ET HISTORIQUES

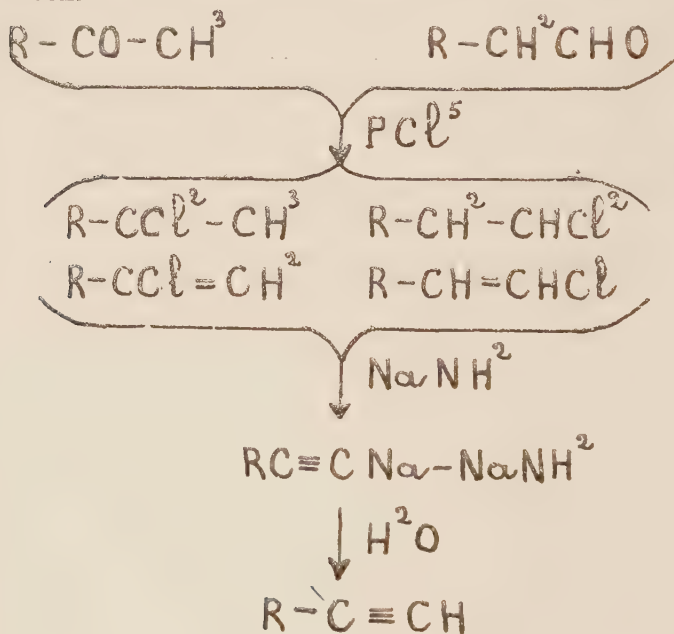
Les méthodes utilisées pour la préparation des carbures acétyléniques vrais peuvent être classées en deux grandes catégories : Les *méthodes directes* qui consistent à créer la triple liaison sur la molécule du corps pris comme matière première *sans en changer le nombre des atomes de carbone* et les *méthodes indirectes* ou *synthétiques* qui consistent à ajouter sur le corps initial le groupement acétylénique ou un autre radical susceptible d'engendrer la triple liaison par un traitement convenable. Dans cette série de méthodes, on *augmente toujours la condensation en carbone*.

MÉTHODE DIRECTE. — Suivant la nature des matières premières employées, elles peuvent être divisées en deux classes :

A) Méthodes utilisant les aldéhydes ou les cétones
 $R-CO-CH^3$.

Le principe est le suivant :

On traite les aldéhydes ou les cétones, au moyen de pentachlorure de phosphore pour obtenir les dérivés chlorés, généralement un mélange de mono et de dichloré, qu'on traite, soit par la potasse alcoolique, soit par l'amidure de sodium, pour enlever deux molécules d'acide chlorhydrique et créer la triple liaison.



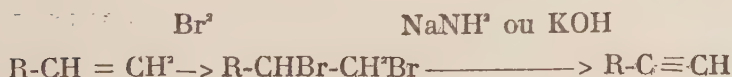
Dans ces préparations, on préfère souvent l'amidure de sodium à la potasse alcoolique ; celle-ci, par son action isomérisante, tend à déplacer la triple liaison vers l'intérieur de la molécule, de telle sorte qu'on obtient toujours un mélange de carbure vrai, de son isomère en position 2 et quelquefois 3. L'amidure de

sodium, dont l'emploi comme agent de synthèse des carbures acétyléniques vrais a été préconisé, d'abord en 1907, par MM. L. Meunier et Desparmet (9), puis généralisé par M. Bourguel (10), donne non seulement toujours le carbure vrai, mais il a encore la faculté de déplacer la triple liaison de l'intérieur de la molécule vers l'extérieur, de sorte que l'emploi des cétones $R-CO-C^{\alpha}H^{\beta}$ est rendu possible dans la préparation des carbures acétyléniques vrais par l'utilisation de ce précieux réactif. D'autre part, du fait que le carbure acétylénique, aussitôt que formé, est engagé en combinaison sous forme de dérivé sodé, sa tendance à la polymérisation et à la résinification est moins forte et le rendement est meilleur que par l'emploi de la potasse. Nous avons utilisé cette méthode pour préparer l'heptyne, l'octyne, l'undécyne et le phénylacétylène.

B) Méthodes utilisant les carbures 1-éthyléniques comme matière première.

Le principe est le suivant :

On sature la double liaison par un halogène, généralement le brome, on traite le produit obtenu par l'amidure de sodium ou la potasse alcoolique pour enlever deux molécules d'acide halogéné et créer la triple liaison.



(9) MEUNIER ET DESPARMET, *Bull.*, 1907, t. 1, p. 312. — *Bull.* 1924, t. 35, p. 481.

(10) BOURGUEL, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 751. — *Thèse doctorat*, Paris, 1925.

L'expérience montre que les carbures 1-2 dihalogénés ne donnent pas de bons rendements en carbure, quand on les traite directement par l'amidure de sodium, parce qu'il y a toujours des réactions secondaires. Il vaut mieux, dans ce cas, de les traiter d'abord par la potasse alcoolique qui enlève facilement la première molécule d'acide halogéné ; le dérivé monohalogéné ainsi obtenu est alors traité par l'amidure de sodium. Nous n'avons pas eu l'occasion de nous servir de cette méthode au cours de nos recherches.

MÉTHODES INDIRECTES OU SYNTHÉTIQUES. — Ces méthodes de préparation qui seront certainement très employées dans l'avenir, peuvent être classées, suivant le nombre d'atomes de carbones de la *chaîne fondamentale* (11) ajoutée. Parmi ces méthodes, les plus intéressantes sont celles qui utilisent la chaîne fondamentale de 2 ou 3 atomes de carbone. Au-delà de cette condensation de carbone, ces groupements deviennent plus difficiles à préparer et ne peuvent donc plus servir comme matière première.

A) La chaîne fondamentale utilisée possède 2 atomes de carbone. — Ces méthodes sont très intéressantes parce que la chaîne fondamentale, mise en œuvre, est une matière première très abondante : l'acétylène. Mais la grande difficulté de ces synthèses est la soudure de l'acétylényle sur l'alcoyle. En effet, d'une part, on ne peut pas songer à faire cette soudure, en suivant les procédés ordinaires, par exemple : en fai-

(11) Nous appellerons chaîne fondamentale, le radical possédant a triple liaison ou susceptible de l'engendrer par un traitement convenable, qu'on soude sur un alcoyle ordinaire pour faire la synthèse des carbures acétyléniques vrais.

sant réagir le dérivé halogéné de l'acétylényle sur le magnésien d'alcoyle, parce que ces dérivés halogénés sont non seulement difficiles à préparer, mais présentent aussi une très grande inaptitude à réagir (12) ; d'autre part, quand on veut faire l'inverse, on se heurte à une autre difficulté qui est la préparation du dérivé monosubstitué de l'acétylène. Suivant qu'on veut utiliser le dérivé monosodé ou le monomagnésien de l'acétylène, on peut classer ces méthodes en deux groupes :

a) Méthode utilisant le dérivé monosodé. — Cette méthode, mise au point par Lebeau et Picon (13), consiste à préparer le dérivé monosodé de l'acétylène et à le faire réagir sur un iodure d'alcoyle, dans l'ammoniac liquide. Elle permet de préparer, avec un très bon rendement, les premiers termes des carbures acétyléniques de la série aliphatique, le propyne et le butyne à la pression ordinaire, le pentyne et l'hexyne sous la pression d'une atmosphère. Mais son application dans la série aromatique est moins heureuse. Nous l'avons utilisée pour préparer du butyne avec une grande facilité.



b) Méthode utilisant le monomagnésien. — Cette méthode consiste à préparer le dérivé monomagnésien de l'acétylène par l'action, sur le bromure d'éthylmagnésium, de l'acétylène sous pression d'environ demi-atmosphère. Mais après avoir donné, entre les

(12) PÉRRICHON (1925), *Thèse doctorat*, Lyon.

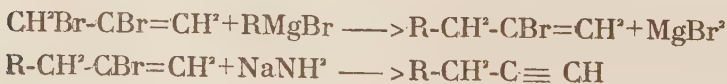
(13) LEBEAU ET PICON, *C. R.* (1913), t. 156, p. 1077. — PICON, *Thèse doctorat*, Paris (1919).

moins des deux premiers élèves (13 *bis*) de M. Grignard qui s'en sont occupés, des résultats apparemment excellents, elle a résisté à toutes les tentatives faites dans le même laboratoire, et auxquelles nous avons nous-même pris part, pour en continuer l'emploi. C'est essentiellement le dimagnésien qui prend naissance et, celui-ci n'est que faiblement dédoublé par l'acétylène, même sous pression.

B) La chaîne fondamentale utilisée possède 3 atomes de carbone. — Parmi les plus intéressantes, nous pouvons citer les deux suivantes, qui utilisent les dérivés halogénés disubstitués du propène comme chaîne fondamentale. Elles mettent à profit la grande mobilité de l'atome de l'halogène non contigu à la double liaison (halogène allylique) pour effectuer la soudure sur l'alcoyle.

a) Méthode utilisant $\text{CH}^2 = \text{CBr}-\text{CH}^2\text{Br}$. — Elle a été étudiée par Lespiau et Bourguel (14). La matière employée, provenant du bromure d'allyle, est moins accessible. D'autre part, la réaction de soudure étant accompagnée de beaucoup de réactions secondaires, le rendement en carbure est mauvais, de l'ordre de 15-30 % seulement, de sorte que cette méthode est moins avantageuse que la suivante. Par contre, elle peut être appliquée dans la préparation des carbures aliphatiques.

Réaction normale :

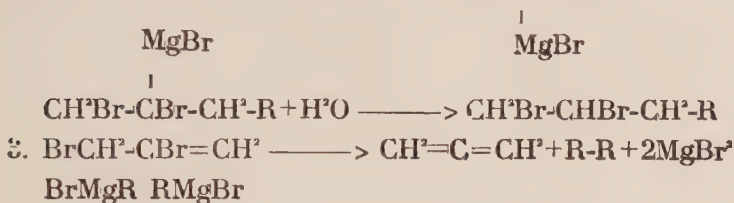


(13 *bis*) Voir *thèse* TCHEOU FAKI et *thèse* LAPEYRE. *Loc. cit.*

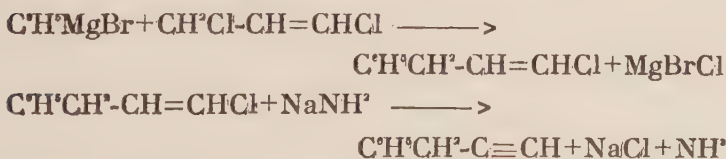
(14) LESPIEAU ET BOURGUEL, *C. R.* (1920), t. 170, p. 1584. — Voir aussi *thèse* BOURGUEL (1925). *Loc. cit.*

Réactions secondaires :

1. $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CBr}=\text{CH}^2 + \text{RMgBr} \rightarrow \text{CH}^2=\text{C}=\text{CH}^2 + \text{RBr} + \text{MgBr}^2$
2. $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CBr}=\text{CH}^2 + \text{RMgBr} \rightarrow \text{CH}^2\text{Br}-\text{CBr}-\text{CH}^2-\text{R}$



b) Méthode utilisant $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CHCl}$. — Elle est très intéressante parce qu'elle utilise une matière première qui se prépare avec un bon rendement à partir de la dichlorhydrine symétrique de la glycérine qui est un produit industriel (15). Malheureusement elle ne donne de bons résultats que pour la préparation des carbures de la série arylaliphatique. Le principe de cette méthode, étudiée par L. Bert (16) est le suivant : On fait réagir, dans du toluène bouillant, le dichloropropène 1-3 sur le bromure de phénylmagnésium ou sur un homologue supérieur. La soudure se fait presque avec un rendement quantitatif. Le dérivé monochloré obtenu, traité par l'amidure de sodium, donne le carbure acétylénique cherché.



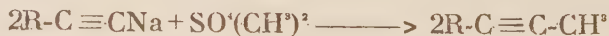
NOTA. — A côté de ces deux méthodes, nous pouvons en citer une troisième qui consisterait à faire

(15) HILL ET FICHER, *Am. Che. Soc.*, t. 44, p. 2583, et L. BERT, *Bull.* (1926), t. 39, p. 1573.

(16) L. BERT., *C. R.* (1925), t. 180, p. 1504 ; *C. R.* (1930), t. 191, p. 332.

réagir le bromure de propargyle sur un magnésien d'alcoyle. La réaction de soudure doit se faire avec un rendement théorique, car les homologues supérieurs que nous avons eu l'occasion de préparer réagissent très bien dans les mêmes conditions. La grande difficulté est la préparation de ce bromure, dont l'unique méthode actuellement connue, est l'éthérification de l'alcool propargylique, corps extrêmement difficile à préparer.

C) Méthode de récurrence. — Nous pouvons regarder cette méthode comme une méthode synthétique, puisqu'il s'agit aussi de souder une chaîne fondamentale sur un alcoyle. Seulement, dans les deux autres méthodes, la chaîne fondamentale a respectivement 2 ou 3 atomes de carbone et l'alcoyle a un nombre d'atomes de carbone quelconque. Ici c'est le premier qui a un nombre d'atomes de carbone quelconque et le second qui a un nombre d'atomes de carbone fixe. Cette méthode, étudiée par Bourguel (17), est basé sur le principe suivant : L'action de sulfate de méthyle sur le dérivé sodé d'un carbure acétylénique vrai donne son homologue supérieur substitué. Ce dernier traité par l'amidure de sodium, à une température convenable, est isomérisé en carbure acétylénique vrai.



Evidemment cette méthode ne s'applique que dans

(17) BOURGUEL, *Thèse doctorat*, Paris (1925).

le cas où les carbures acétyléniques, servant de matières premières, sont faciles à préparer ; elle est par conséquent, d'une application beaucoup moins générale que les autres. Mais elle permet, quand même, à partir d'un carbure facile à obtenir, d'en préparer un autre avec un nombre d'atomes de carbone supérieur et de préparation plus difficile. Tel est le cas du dodécyne, que nous avons préparé à partir de l'undécyne.

II. — PARTIE EXPERIMENTALE

1. — PREPARATION DES CARBURES ACETYLENIQUES VRAIS A PARTIR DES ALDEHYDES OU CETONES EN $-CO-CH^3$

Nous avons appliqué cette méthode aux cas où les cétones ou les aldéhydes employés sont faciles à se procurer dans le commerce ou à préparer dans le laboratoire. Tels sont les cas de : l'oenanthol, la méthylhexylcétone, la méthylnonylcétone et l'acétophénone.

A. PRÉPARATION DE L'HEPTYNE-I

Matière première employée : l'oenanthol du commerce

a) Chloruration de l'oenanthol par le pentachlorure de phosphore. — Un ballon en pyrex de 2 litres, porte, par son goulot central, un agitateur à joint de mercure et par ses deux tubulures latérales, un entonnoir à robinet et un réfrigérant ascendant. Un tube relie ce réfrigérant, par son extrémité supérieure, à deux flacons laveurs dont le dernier contient de l'eau pour absorber le gaz d'acide chlorhydrique dégagé pendant la réaction. On met dans ce ballon, 560 gr. (2 mol. $3/4$) de pentachlorure de phosphore et 250 gr. de ligroïne lourde, puis au moyen de l'entonnoir à robinet, on laisse tomber, goutte à goutte, 280 gr. (2 mol. $1/2$) d'oenanthol du commerce, tout en portant la température du ballon vers 70° environ. Le gaz chlorhydrique comence à se dégager presque aussitôt. Le contenu du ballon brunit. Après 4 heures, l'addition d'oenanthol est terminée ; on obtient

un liquide noir tenant en suspension une poudre grise insoluble, même avec une agitation énergique et un chauffage prolongé. Nous avons laissé refroidir le ballon, puis, nous avons versé lentement le liquide, dans un vase de 2 litres contenant de la glace ; le dégagement de chaleur est tellement considérable que nous avons dû ajouter continuellement de la glace pour maintenir la température à 0°. Nous avons obtenu deux couches, la couche supérieure est fortement brune. Nous l'avons décantée, puis lavée successivement avec une solution saturée de bicarbonate de soude et avec de l'eau pure, puis desséchée sur chlorure de calcium. Ce liquide, distillé dans le vide, donne 250 gr. d'un liquide lourd passant de 81° à 120° sous 25 mm, constitué par un mélange de dérivé mono- et dichloré de l'œnanthol.

b) Traitement du dérivé chloré par de l'amidure de sodium. — Dans le même appareil que pour la chloruration, nous avons introduit 200 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé sous du pétrole, et 400 gr. de pétrole bouillant à 180°-200° à la pression ordinaire. On chauffe d'abord ce ballon, au bain d'huile, à 140°, puis on laisse tomber, goutte à goutte, les 250 gr. du dérivé chloré obtenu. Un dégagement d'ammoniac commence aussitôt et se maintient régulier pendant toute la durée de l'addition. On fait tourner l'agitateur pour faciliter le contact. Au bout de 2 heures, l'addition étant terminée, le dégagement d'ammoniac cesse presque aussitôt. Nous avons porté la température de 140° à 160° pendant 2 heures environ. On laisse alors refroidir le ballon. La masse noire, très pâteuse, est alors jetée sur la glace. La décom-

position, assez lente, dure deux heures environ. La couche supérieure, huileuse, noire, contenant le carbure obtenu, est lavée avec une solution de bicarbonate de soude, puis avec de l'eau. Ce liquide, desséché sur le chlorure de calcium, est distillé. On obtient, dans ces conditions, après deux rectifications, 70 gr. d'heptyne bouillant à 100°-101° à la pression normale. Le rendement en ce carbure, par rapport à l'œnanthol mis en œuvre, est de 30 %.

Remarques pratiques. — α) Au cours de la chloruration de l'œnanthol, l'opération que nous avons effectuée plusieurs fois, par suite de la grande quantité d'heptyne dont nous avons eu besoin, nous avons toujours constaté la production, en quantité importante, d'un produit chloré supérieur. Il ne présente jamais un palier, quand on essaie de le distiller, parce qu'il perd abondamment de l'acide chlorhydrique. Cette particularité a déjà été signalée par Perrichon (18) qui attribue sa production à l'emploi du pentachlorure altéré. Nous ne pouvons pas admettre cette explication, car le pentachlorure que nous avons employé était bien conservé. Nous n'avons pas déterminé sa nature ; mais nous avons trouvé qu'une augmentation de température de chloruration diminue légèrement sa production et augmente le rendement en heptyne. C'est pour cela que nous avons remplacé l'éther du pétrole par de la ligroïne lourde pour la chloruration de l'œnanthol.

β) Le rendement en carbure par rapport à l'œnan-

(18) PERRICHON, *Loc. cit.*

thol mis en œuvre, est toujours faible, et ne dépasse jamais 30-33 %. Mais par contre, l'heptyne obtenu est parfaitement pur, il est exempt de dérivé chloré et d'isomères disubstitués.

B. PRÉPARATION DE L'OCTYNE-I

Matière première employée : Méthylhexylcétone du commerce.

a) Chloruration de la méthylhexylcétone par le pentachlorure de phosphore. — Dans l'appareil qui a été employé précédemment, nous avons mis 250 gr. (1 mol. 1/4) de pentachlorure de phosphore et 200 gr. de pétrole bouillant à 180°-200° ; puis après avoir porté la température vers 60°-70°, température que nous avons toujours maintenue presque constante pendant toute la durée de l'addition, nous avons fait tomber lentement, sous agitation, 130 gr. (1 mol.) de cétone. La réaction paraît normale, le dégagement de l'acide chlorhydrique est rapide. Mais quand 75 gr. (0 mol. 75) seulement de cette cétone est ajoutée, tout le pentachlorure est liquéfié. (Nous examinerons plus loin la cause de ce phénomène.) On a alors un liquide limpide brun. La quantité de l'acide chlorhydrique dégagé est alors de 0 mol. 85. Comme le dégagement de l'acide est alors très lent, nous avons arrêté l'addition de la cétone. Les 55 gr. qui restent ont été traités dans les mêmes conditions par 100 gr. de pentachlorure ; on constate le même phénomène : disparition prématurée de PCl_5 . Les produits de décomposition de ces deux opérations réunis, ont été lavés, séchés comme d'habitude, le liquide brun obtenu est alors traité, tel quel, par l'amidure de sodium.

b) Traitement du dérivé chloré par l'amidure de sodium. — Dans l'appareil classique, contenant 300 gr. de pétrole (180°-200°) et 100 gr. d'amidure de sodium, nous avons fait réagir, à une température de 135°-140°, le chlorure brut, obtenu ci-dessus. Après l'addition totale de ce dernier, la température a été portée à 160° et maintenue pendant 2 heures. L'ammoniac dégagé est alors de 1 mol. 6. La bouillie noire obtenue est décomposée dans l'eau glacée, et après lavage et séchage, le liquide est distillé. Nous avons obtenu, dans ces conditions, après 3 fractionnements, 56 gr. d'un liquide, bouillant à 124°-130° à la pression ordinaire, la plus grande partie passant à 124°-126° et 10 gr. d'un liquide bouillant à 130°-134°. Ce dernier présente bien la réaction de triple liaison avec le chlorure mercurique, mais ne donne que peu de précipité avec le chlorure cuivreux ammoniacal ; c'est probablement de l'octyne-2. La portion 124°-130° a été dosée par la méthode de Hönel Kreman (19). Nous avons trouvé qu'il n'y a que 79 % de carbure vrai. Le rendement en octyne-1 par rapport à la cétone mise en œuvre, est de 40 %.

Remarques pratiques. — a) La chloruration de la méthylhexylcétone est anormale, au moins dans nos conditions opératoires ; le pentachlorure de phosphore employé, en léger excès, semble disparaître avant l'addition complète de la cétone. Cette disparition prématurée du pentachlorure peut être expliquée, à

(19) HÖNEL KREMAN, *Monatshfte f. Chemie*, t. 34, p. 1090. Cette méthode consiste à précipiter le carbure acétylénique vrai au moyen de nitrate d'argent alcoolique et doser l'excès de ce dernier, après séparation du précipité formé.

notre avis, par une addition de ce dernier sur la double liaison du chloro-2 octène-2 $C^6H^{11}CH=CClCH^3$, formé au cours de la réaction. Ce phénomène a déjà été étudié par Bergmann (20) et effectivement, nous avons constaté la présence de l'ion phosphorique dans l'eau de décomposition de notre produit de réaction du chlorure sur l'amidure de sodium, quand nous employons du chlorure brut, non rectifié, et dans le résidu de distillation, fortement résinifié, quand nous avons essayé de distiller le chlorure brut, en vue de le faire réagir pur sur l'amidure de sodium, dans une autre opération.

β) L'octyne-1 obtenu n'est pas pur, quand on emploie le chlorure brut, non distillé préalablement ; il est toujours mélangé avec une proportion assez forte de l'octyne-2. Comme Bourguel (21), nous expliquons sa formation de la façon suivante : Sous l'influence combinée de la chaleur et du pentachlorure de phosphore, ou plutôt d'une impureté contenue dans le pentachlorure employé, et qui agit comme catalyseur, une certaine proportion de cétone est énoisée. C'est l'énol formé qui réagit sur le pentachlorure et donne le chloro-2 octène 2 ; ce dernier, par l'action de l'amidure, donne l'octyne-2.



(20) BERGMANN, *Ber. D.ch.g.*, (1930), t. 63, p. 1158-1174,

(21) BOURGUEL, *Bull.* (1924), t. 25, p. 1629,

C. PRÉPARATION DE L'UNDÉCYNE-I

Matière première employée : Méthylnonylcétone.

Nous l'avons extraite de l'essence de Rue. Cette essence donne, après deux fractionnements successifs, 70 % de son poids en cétone presque pure, passant à 122°-124° sous 25 mm .

a) Chloruration de la méthylnonylcétone par le pentachlorure de phosphore. — Dans l'appareil classique, 780 gr. (3 mol. 4/5) de pentachlorure de phosphore ont été traités par 600 gr. (3 mol. 1/2) de cétone, à une température de 50° environ, avec de l'éther de pétrole comme solvant. Nous avons obtenu 445 gr. de dérivé monochloré, bouillant à 116°-118° sous 25 mm et 120 gr. d'un mélange de mono- et de dichloré, bouillant entre 118° et 130°. Le rendement en dérivé chloré est très bon et atteint 85-90 %.

b) Traitement par l'amidure de sodium. — En milieu xylénique, nous avons fait réagir en deux fois, notre chlorure sur 300 gr. d'amidure de sodium (5 mol.). La température, qui est, au cours de l'addition, de 135°, est portée ensuite à 155° et maintenue pendant 5 heures. Nous avons alors distillé tout le xylène en portant la température à 200°. La masse noire solide, est alors décomposée et traitée comme d'habitude. Nous avons obtenu, ainsi, 200 gr. d'undécyne, bouillant à 88°-89°, sous 20 mm , exempt de son isomère et du dérivé chloré. Le rendement en carbure, par rapport à la cétone mise en œuvre, est de 55 %.

Remarques pratiques. — La chloruration de cette cétone se fait très bien et donne, dans les conditions où nous nous plaçons, presque uniquement du dérivé monochloré.

L'undécyne est le carbure qui se prépare le plus facilement, parmi tous ceux que nous avons eu l'occasion de préparer au cours de nos recherches. Le carbure obtenu est très pur.

D. PRÉPARATION DE PHÉNYLACÉTYLÈNE

Matière première employée : Acétophénone du commerce.

a) Chloruration de l'acétophénone. — L'action de cette cétone sur le pentachlorure, mouillé par de la ligroïne, semble normale. Le dégagement de l'acide chlorhydrique est régulier. Un chauffage au bain-marie, vers la fin, fait virer le liquide au noir verdâtre. La décomposition dans l'eau glacée, donne, souvent, en quantité importante, un corps solide, cristallisé en fines aiguilles, peu soluble dans l'éther, mais beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante ; cette dissolution est d'ailleurs accompagnée d'une décomposition partielle. Il fond vers 187°-189°, en se décomposant, avec dégagement d'un gaz lacrymogène. L'analyse montre qu'il contient du phosphore et du chlore. Mais par suite du peu de produit pur que nous avons pu obtenir, nous n'avons pas pu déterminer sa constitution. C'est peut-être un chlorophosphate de l'énol de la méthylnonylcétone, mais nous ne formulons cette hypothèse que sous toutes réserves.

Nous avons pu obtenir, à partir de 320 gr. d'acétophénone et 500 gr. de pentachlorure de phosphore, 240 gr. du dérivé monochloré, passant à 112°-114°, sous 35 mm , et presque pas de dérivé dichloré. Le rendement de cette opération atteint 67 %.

b) Traitement par l'amidure. — Les 240 gr. du dérivé monochloré ont été traités par 140 gr. de KOH en pastilles et 200 gr. d'alcool à 96°, dans un ballon de 2 litres, muni d'un agitateur, à une température de 130°-140° pendant 3 heures. Le produit de la réaction, jeté sur 3 litres d'eau, a été extrait 5 fois avec de l'éther. La solution obtenue, après traitement habituel, donne 60 gr. de phénylacétylène, bouillant à 85°-86° sous 90 mm , et 60 gr. du dérivé monochloré. Une quantité importante de résine reste dans le fond du ballon de distillation. Le traitement de ces 60 gr. de dérivé monochloré par 40 gr. de potasse alcoolique et 60 gr. d'alcool, a donné encore 13 gr. de phénulacétylène. Le rendement total en ce carbure, par rapport au dérivé chloré, est de 41 %.

Remarques pratiques. — a) La chloruration de cette cétone donne naissance à un corps solide dont nous n'avons pas pu déterminer la constitution. Béhal (22) a déjà signalé la formation d'un produit solide, par l'action de pentachlorure de phosphore sur l'acétophénone, et auquel il attribuait la formule : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CHCl-PO(OH)}_2$. Mais les constantes qu'il a données

(22) BÉHAL, *Bull.* (2), t. 50, p. 632.

ne sont pas en accord avec les nôtres, notamment, le point de fusion de son produit est de 152°-153° tandis que le nôtre fond à 187°-189°.

β) Le rendement en phénylacétylène n'a pas été meilleur, quand nous avons essayé de traiter le dérivé chloré de l'acétophénone par l'amidure de sodium, au lieu de la potasse. Seulement l'emploi de l'amidure donne un carbure exempt de dérivé chloré, tandis que celui obtenu par l'action de la potasse en contient toujours.

2. — PREPARATION DES CARBURES ACETYLENIQUES

VRAIS PAR SYNTHÈSE

Nous avons préparé le butyne par la méthode de Lebeau et Picon et le dodécyne par la méthode de récurrence.

A. SYNTHÈSE DU BUTYNE-1

Nous décrirons en détail cette méthode, modifiée par nous, qui nous a permis de préparer, avec une grande facilité, une quantité assez importante de butyne et qui peut être appliquée pour la préparation d'autres carbures vrais de la série aliphatique et surtout les premiers termes, tels que propyne, pentyne et hexyne qui sont difficiles à préparer autrement.

a) Description de l'appareil. — Cet appareil se compose de trois parties principales (voir figure 1) :

La première partie, servant à purifier et dessécher les gaz employés : H^2 , C^2H^2 et NH^3 , se compose de :

1° Les flacons laveurs, d'un litre de capacité, chacun, contiennent, dans A de l'eau pure pour arrêter la petite quantité d'acétone qui serait éventuellement entraînée par l'acétylène, acétone qui se trouve comme solvant dans la bombe-réservoir ; dans B, une solution saturée de sulfate de cuivre, additionnée de 10 % de l'acide chlorhydrique concentré, et dans C, une autre solution saturée de chlorure de chaux. Ces deux derniers servent à précipiter les impuretés de l'acétylène, notamment de H^2S , PH^3 , etc...

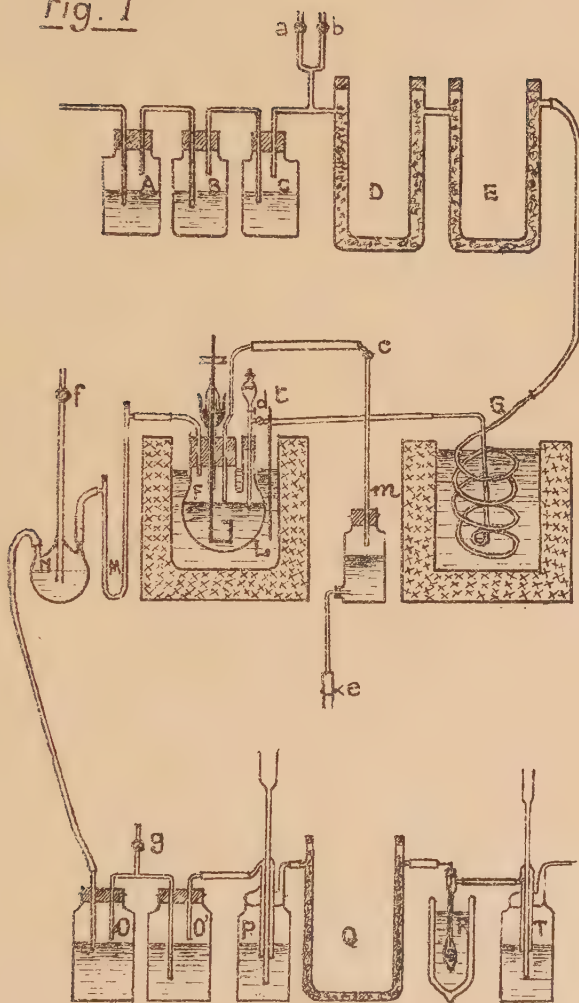
2° Les tubes en U, dont chacun a une longueur d'un mètre et un diamètre de 25 mm , contiennent dans D, de la potasse en pastilles et dans E, du sodium filé ; ils servent à terminer la purification et à dessécher complètement les gaz.

La deuxième partie, où ont lieu les réactions chimiques, se compose de :

1° Un serpentín G, en verre mince, enroulé sur 30 mm de diamètre environ ; il est plongé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel, contenu dans un vase émaillé, de 10 litres de capacité, entouré lui-même par de la bourre de soie.

2° Un ballon laboratoire F en pyrex, de 750 cc. de capacité, fabriqué avec un gros matras Kjeldahl dont on a découpé le col et auquel on a soudé une tubu-

Fig. 1



lure latérale, le col et le tube ayant chacun 15 % de longueur. Le grand col porte un bouchon de caoutchouc, percé de 3 trous dont le plus gros laisse passer un agitateur à joint de mercure, les deux autres, chacun un tube de verre. L'un de ces tubes, dont l'extrémité inférieure dépasse à peine le bouchon de caoutchouc, relie le ballon F au dessiccateur M contenant de la potasse en pastilles et permet ainsi au gaz, formé au cours de la réaction dans F, de se dégager. L'autre tube (le tube témoin), fermé en haut par le robinet c, glisse à frottement dur dans le trou du bouchon. Au moyen du robinet c, ce tube relie le ballon F à un flacon m tubulé à la base (voir figure). Comme l'indique la figure, il est monté de telle façon qu'il peut fonctionner comme aspirateur et faire monter, dans le tube témoin, le liquide du ballon, si le niveau de ce dernier arrive à effleurer l'extrémité de ce tube. Ainsi, au moyen de ce dispositif, nous arrivons non seulement, par un jaugeage préalable, à contrôler approximativement la quantité de l'ammoniac condensé dans le ballon, mais aussi à surveiller la décoloration du sodammonium par l'acétylène (voir plus loin), sans avoir jamais besoin, pour ceci, de déplacer le ballon F, ce qui serait incommode et dangereux, par suite de la température très basse à laquelle on opère et du montage très compliqué de l'appareil. Enfin, pour compléter le montage du ballon, sa tubulure latérale laisse passer, par l'intermédiaire d'un autre bouchon de caoutchouc, un entonnoir à robinet, sur la tige duquel, presque immédiatement au-dessous du robinet, se trouve une soudure horizontale. C'est par cette dernière que le ballon F est re-

lié, au moyen d'un caoutchouc à vide, au serpentín G. Le ballon F est maintenu, au moyen d'un support solide, dans une cloche en verre L de 2 litres, dans laquelle, au moment de l'expérience, on place un mélange réfrigérant de neige carbonique et d'acétone. Cette cloche est soigneusement calorifugée, sur ses parois, par de la bourre de soie et au-dessus, par un morceau de feutre très épais, découpé spécialement, ce qui la soustrait presque complètement à l'influence de l'atmosphère ambiante.

3° Une petit tube en U, M, contenant de la potasse en pastilles, empêche toute entrée d'humidité dans le ballon laboratoire, tandis que le petit barboteur N contenant de l'eau, sert à rétablir la pression normale dans le ballon F, après chaque addition d'une nouvelle dose de neige carbonique et éviter, ainsi, l'absorption de mercure de l'agitateur dans le ballon.

La troisième partie de l'appareil, servant à purifier, dessécher et condenser le carbure gazeux préparé, se compose de :

1° Deux flacons laveurs O et O', d'un litre de capacité, et contenant chacun 800 cc. d'eau, destinée à absorber l'ammoniac gazeux, dont la dernière trace est absorbée dans le flacon de Laurent P, contenant de l'acide sulfurique à 20 %.

2° Q est un tube en U semblable aux D et E ; il contient du CaCl_2 fondu en petits grains, et sert à dessécher le carbure gazeux purifié.

3° R est un vase de Dewar, d'un litre, et S un petit matras de Kjeldahl de 75 cc. Ce dernier est modifié de

la façon suivante : Son col est étiré à sa partie supérieure, comme l'indique la figure. Presque immédiatement au dessus de ce rétrécissement, on a fait une soudure latérale qui fait communiquer ce ballon avec un deuxième flacon de Laurent T. Il est bouché par un bouchon de caoutchouc à travers lequel passe un petit tube effilé amenant le gaz à condenser.

b) Marche d'une opération. (Préparation du butyne).

L'appareil étant monté comme l'indique la figure, on fait passer un courant lent d'hydrogène pendant 20 minutes pour chasser complètement l'air et l'humidité de l'appareil, puis on fait tomber 12 gr. de sodium fraîchement découpé, dans le ballon F, tout en maintenant le courant d'hydrogène. Ce courant est encore maintenu pendant 10 minutes, après l'addition totale de sodium. Pendant ce temps, on met un mélange bien homogène de glace et de sel dans le récipient contenant le serpentín G et de l'acétone dans la cloche L, jusqu'à la moitié de sa hauteur. On y ajoute ensuite de la neige carbonique jusqu'à ce que la bouillie épaisse obtenue couvre complètement le ballon F. La température y, atteint dans ces conditions -70° à -75° . On arrête alors le courant d'hydrogène, en fermant a et ouvrant b, et on fait passer un courant rapide d'ammoniac provenant d'une bombe d'ammoniac liquide du commerce. Sa condensation est immédiate et presque intégrale. Dans nos expériences, la vitesse de passage d'ammoniac est telle qu'on voit un dégagement très lent des bulles gazeux en O. Dans ces conditions, on peut condenser 350 cc. d'ammoniac liquide en 1 heure et demie. Une

vive ébullition de mélange acétone-carbonique se produit et la température monte. On y ajoute, de temps en temps, de la neige carbonique, pour que la température reste au-dessous -65° . Comme nous avons fixé le tube témoin de telle sorte que son extrémité inférieure soit au niveau correspondant à 350 cc. (mesure faite par un jaugeage préalable avec de l'eau) nous arrêtons le courant aussitôt que nous voyons la solution bleue de sodammonium monter dans le tube quand nous ouvrons e et c. Le passage dure une heure et demie environ. On a alors une solution de sodammonium dans l'ammoniac liquide. On met l'agitateur en route et on fait arriver un courant assez rapide, surtout au début, d'un courant d'acétylène. Un courant d'hydrogène, d'éthylène, mélangé avec un peu d'acétylène, se dégage alors en O. A partir de ce moment, l'appareil n'a plus besoin d'être surveillé de très près, et on n'a qu'à s'assurer, de temps en temps, de la régularité du passage d'acétylène et de la température du mélange acétone-carbonique qui ne doit pas monter au-dessus de -60° . La coloration du sodammonium, qui est bleu-foncé, au commencement, devient successivement, par passage d'acétylène, bleu-indigo et bleu-clair, pour devenir tout à fait incolore, quand tout le sodammonium est transformé en dérivé monosodé de l'acétylène. Ce terme est atteint dans nos expériences, au bout de dix heures, le volume du gaz d'acétylène passé est alors de 20 litres environ, au lieu d'une demi-molécule. Aussitôt ce point atteint, nous arrêtons le courant d'acétylène, nous laissons tomber, alors lentement, 75 gr. d'iodure d'éthyle par l'entonnoir à robinet. Un courant rapide

de gaz se dégage alors en O et la température monte rapidement à -40° . Ici on doit, au moyen du thermomètre à toluène t, plongeant dans le mélange acétone-carbonique, surveiller, avec la plus grande attention, à ce que la température de ce mélange dépasse jamais -50° . Sans cela, par suite de la grande quantité de chaleur dégagée par l'action d'iodure d'éthyle sur le dérivé sodé de l'acétylène, le dégagement du gaz pourrait devenir trop violent et risquerait de faire sauter le bouchon du ballon. Pendant cette addition d'iodure, on adapte la troisième partie de l'appareil, à la suite de O. On met une bouillie de mélange acétone-carbonique dans le vase Dewar. Le matras S se refroidit à -75° . Après l'addition totale de l'iodure d'éthyle (qui dure 30 minutes environ), nous fermons les robinets d, f et g. Nous sortons légèrement le ballon F du mélange réfrigérant et commençons l'évacuation du butyne formé. Un courant très rapide d'ammoniac, mélangé du butyne, se dégage, barbotte dans les deux flacons laveurs O et O'. Le butyne, débarrassé de la dernière trace d'ammoniac qui l'accompagne, par un barbotage énergique à travers le flacon de Laurent P, se dessèche sur les grains de CaCl_2 dans Q et vient se condenser dans S d'une façon presque complète. Au bout de 2 heures, quand le dégagement d'ammoniac se ralentit, on chauffe le ballon F, au bain-marie, d'abord lentement, puis plus fortement. A la fin, on fait passer un courant très lent d'hydrogène à travers tout l'appareil, pour balayer tout le butyne restant. Quand les bulles se dégagent, en P et T, avec la même vitesse, on enlève le bouchon avec le tube effilé du ballon

S et on le ferme à la lampe par sa partie rétrécie. Nous avons obtenu, dans ces conditions, 22 gr. de butyne ; soit un rendement en carbure de 78 % par rapport à l'iodure mis en œuvre.

Remarques pratiques. — a) Si jusqu'à nos jours, cette excellente méthode de Lebeau et Picon, pour la synthèse des carbures acétyléniques, n'a pas reçu plus d'application, c'est parce que l'appareil utilisé par ces auteurs est mal commode et ne peut donner qu'une faible quantité de carbure à la fois. Grâce au montage particulier, soigneusement étudié de tout notre appareil, à l'emploi du tube témoin et de l'agitateur, nous avons pu non seulement réduire au minimum, la surveillance de l'appareil, mais aussi opérer sur une plus grande quantité de matière. C'est ainsi que nous avons pu préparer 22 gr. de butyne en une seule journée, l'expérience étant commencée à 7 heures du matin et terminée à 9 heures du soir. D'autre part nos expériences nous ont démontré que pour la préparation d'une demi-molécule de carbure, deux bombes de gaz carbonique de 8 kg. suffisent. La seule matière première un peu coûteuse, est l'iodure employé ; mais comme l'iode peut être facilement récupéré, on voit que cette méthode donne des carbures à un prix beaucoup plus bas qu'à partir des cétones dont le prix est très élevé et le rendement en carbure très mauvais.

β) Le butyne obtenu est mélangé avec un peu d'acétylène ; nous n'avons pas pris la peine de le purifier, parce qu'il ne nuit nullement aux opérations ultérieures.

β) On pourrait très bien opérer sur une molécule, au lieu d'une demie et profiter de la nuit pour le passage de l'acétylène. En effet, la température du mélange acétone-carbonique ne varie que d'une trentaine de degrés, pendant les dix heures, de sorte que si on fait le plein de neige carbonique vers 9 heures du soir, le lendemain matin, à 7 heures, la température sera encore à -40° ; on n'a alors qu'à ajouter de la neige carbonique pour reprendre l'expérience.

γ) Il est facile à voir, d'après ces expériences, que le travail à une basse température ne constitue pas une difficulté assez considérable pour justifier le délaissement de la très belle méthode de synthèse de Lebeau et Picon.

B. SYNTHÈSE DU DODÉCYNE VRAI

a) Préparation du dodécyne-2. — Pour cette opération, nous avons employé l'appareil utilisé pour la préparation de l'heptyne. Nous avons mis dans le ballon de 2 litres, 600 cc. de benzène anhydre, 20 gr. d'amidure de sodium et après avoir porté la température à 80° , nous avons laissé tomber, goutte à goutte, 80 gr. d'undécyne. La sodation a lieu immédiatement avec un dégagement régulier d'ammoniac. Le contenu du ballon s'épaissit de plus en plus pour se transformer, après l'addition totale d'undécyne, en une masse épaisse, jaune paille. Nous avons mis l'agitateur en marche et porté la température à 120° pendant trois heures. Le dégagement d'ammoniac devient alors presque nul. Nous avons laissé refroidir le bal-

lon, vers 40°, puis avec une agitation énergique, nous avons laissé tomber, peu à peu, 80 gr. de sulfate de méthyle neutre, fraîchement distillé. La réaction se déclenche avec une très grande violence, quand 1/5 environ de la quantité totale de sulfate est ajouté. Nous avons dû refroidir le ballon dans l'eau froide, pour calmer un peu la réaction. A partir de ce moment, la réaction devient régulière. Nous avons terminé la réaction par un chauffage à l'ébullition pendant trois heures. Le contenu du ballon, refroidi, est jeté sur la glace et après la destruction totale de sulfate de méthyle, employé en excès (destruction faite au moyen de l'ammoniaque, d'abord à froid, puis à chaud) nous avons distillé sous 25 mm. Après plusieurs rectifications, nous avons obtenu 30 gr. de dodécyne-2, bouillant à 115°-119° et 37 gr. d'undécyne n'ayant pas réagi. Le rendement en dodécyne, par rapport à l'undécyne disparu, est de 60 %.

b) Obtention du dodécyne-1. — En suivant le même mode opératoire et en employant le même appareil que pour la préparation des carbures acétyléniques à partir du dérivé chloré des aldéhydes ou des cétones, le dodécyne-2 a été traité par 15 gr. d'amidure en milieu xylénique. La réaction est extrêmement lente, à cause de l'insuffisance de température (135° seulement). Ce n'est qu'au bout de 36 heures de chauffage que le contenu du ballon devient assez pâteux et que le dégagement d'ammoniac devient presque nul. Nous avons alors chassé tout le xylène employé, en chauffant le ballon à 180° à la pression ordinaire et tout le carbure disubstitué non transformé, en main-

tenant cette température pendant une heure, dans le vide. Par hydrolyse et traitement habituel, nous avons obtenu, après deux rectifications, 20 gr. de dodécyne-1, bouillant à 108°-109° sous 20 mm. Le rendement en carbure vrai, par rapport au carbure bi-substitué, mis en œuvre, est de 70 %.

CHAPITRE II

Préparation des Alcools Primaires α - Acétyléniques

I. — CONSIDERATIONS THEORIQUES ET HISTORIQUES

C'est en 1872 que Henry (23) a préparé le premier terme de cette série d'alcools : l'alcool propargylique, en attaquant, au moyen de la potasse aqueuse, $\text{BrCH}=\text{CH}\cdot\text{CH}'\text{OH}$, qui provient de l'action de la potasse sur la tribromhydrine de la glycérine. Seulement il obtint un rendement médiocre dont il ne donnait d'ailleurs pas la valeur précise.

Plus tard, en 1901, Moureu et Desmot (24), ont préparé l'alcool amypropargylique, en faisant réagir sur le dérivé sodé de l'heptyne, le trioxyméthylène qui se dépolymérise, au fur et à mesure, par la chaleur, en

(23) HENRY, *Ber. D.che.g.*, t. 5, p. 453, 569 ; t. 6, p. 729 ; t. 14, p. 404.

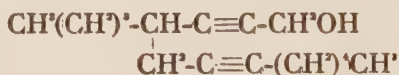
(24) MOUREU ET DESMOT, *Bull. (3)*, t. 27, p. 363 ; *C. R.*, t. 132, p. 1224

donnant de l'aldéhyde qui réagit immédiatement sur le dérivé sodé :



Le corps engendré donne, avec l'eau, l'alcool correspondant. Les auteurs opèrent de la manière suivante :

Dans un ballon contenant le dérivé sodé de l'heptyne, ils mettent un excès de trioxyméthylène qu'ils recouvrent d'une couche d'éther anhydre. La masse brunit et au bout de 20 minutes, ils versent le tout sur l'acide sulfurique à 30 %. La distillation donne, à côté de l'alcool amypropargylique, un autre produit bouillant à 178°, sous 16 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ auquel ils attribuent la formule :



Le rendement en alcool amypropargylique dont ils n'ont pas donné la valeur précise est très mauvais. Ces auteurs ont préparé encore les alcools hexylpropargylique, phénylpropargylique, en faisant réagir, de la même manière, le trioxyméthylène sur le dérivé sodé des carbures acétyléniques correspondants.

Huit ans après, Jotsitch (25) a réussi à préparer ces mêmes alcools, et en plus, alcool méthylpropargylique, en faisant réagir le trioxyméthylène sur les magnésiens acétyléniques correspondants. Le rendement est, semble-t-il, bon, puisqu'il atteint 80 %. Mais nous ne connaissons pas son mode opératoire.

(25) JOTSITCH, *Bull. (4)*, t. 6, p. 98.

En 1925, Herbert H. Guest (26) a préparé les alcools amypropargylique et phénylpropargylique, en faisant réagir sur le magnésien acétylénique, non pas le trioxyméthylène lui-même, mais le gaz formaldéhyde qu'il produisait, au moment de l'emploi, en dépolymérisant par la chaleur le trioxyméthylène, technique déjà employée par Ziegler (27) pour la préparation des alcools primaires saturées de la série aliphatique. Guest faisait passer le gaz formaldéhyde en l'entraînant par de l'azote. La vitesse du passage était très lente. Le rendement en alcool est satisfaisant dans le cas de l'alcool amypropargylique (87 %), mais très médiocre pour l'alcool phénylpropargylique (à peine 25 %).

Telles étaient nos connaissances, au moment où nous avons repris l'étude de la préparation de ces alcools, en vue d'en obtenir une quantité assez importante pour nous permettre de nous en servir comme matière première.

Nous avons essayé, au début, la méthode classique de M. Grignard (28) qui consiste à faire réagir le trioxyméthylène sur le magnésien acétylénique. Mais devant le résultat médiocre que nous avons obtenu, tant au point de vue rendement qu'au point de vue vitesse de réaction, nous avons abandonné ce procédé.

Nous avons alors employé la méthode de Guest. Après quelques essais préliminaires, nous avons aper-

(26) HERBERT H. GUEST, *J. am. che. soc.* (1925), p. 860.

(27) ZIEGLER, *Ber. d.che.g.* (1921), t. 54, p. 738.

(28) GRIGNARD ET TISSIER, *C. R.* (1902), t. 134, p. 107.

cu que le courant d'azote, préconisé par l'auteur, n'est pas nécessaire, et qu'on peut très bien le supprimer et simplifier ainsi beaucoup le montage de l'appareil, sans que le rendement en souffre en aucune façon. Au contraire les rendements moyens de nos préparations sont de beaucoup supérieurs à ceux obtenus par Guest. C'est ainsi que dans le cas de la préparation de l'alcool phénylpropargylique, nous avons obtenu un rendement moyen de 80 %, au lieu de 25 %, comme l'auteur l'avait obtenu lui-même. La cause est la suivante : La réaction du formaldéhyde sur le magnésien étant instantanée, un violent appel du gaz vers le ballon se produit et se maintient tant qu'il y reste du magnésien libre. Cette aspiration du gaz formaldéhyde est tellement forte qu'il faut un chauffage intense du trioxyméthylène pour le fournir et la réaction entre le gaz formaldéhyde et le magnésien est tellement violente, que, malgré un refroidissement énergique avec de la glace et une agitation vigoureuse, l'éther entre en ébullition dans le ballon dès le commencement jusqu'à la fin de la réaction. Cette réaction se fait suivant l'équation :



Au cours de nos expériences, nous avons toujours employé un excès de trioxyméthylène (2 fois la quantité théorique), cet excès ne nuit nullement à la réaction et se retrouve à la fin de la réaction, à l'état de trioxyméthylène nageant dans l'éther et se séparant facilement par une simple filtration. D'autre part,

après plusieurs essais préliminaires, nous avons trouvé que la vitesse optima de décomposition, c'est-à-dire, la durée de la décomposition du trioxyméthylène doit être de 15-20 minutes par molécule du formaldéhyde mis en œuvre. Ainsi, grâce à notre méthode, nous pouvons faire la synthèse d'une molécule d'alcool en 30 minutes, au maximum, au lieu de 2 à 3 jours par la méthode classique et 5 à 6 heures par celle de Guest. Le rendement en alcool, par rapport au carbure disparu, oscille entre 75-90 %.

II. — PARTIE EXPERIMENTALE

1. OBTENTION DE L'ALCOOL ÉTHYLPROPARGYLIQUE

(PENTYNE-2 OL-1 ; $C^2H^5-C \equiv CH^3OH$)

A) Préparation du bromure de Butynylmagnésium.

— Dans un ballon d'un litre, à deux tubulures latérales, nous avons d'abord préparé une demi-molécule de bromure d'éthylmagnésium, en employant 3 molécules d'éther pour une molécule de bromure d'éthyle (29) ; puis au col central du ballon, nous avons adapté un barboteur spécial, de fabrication allemande, dans lequel le gaz se diffuse à travers une plaque très poreuse, constituée par du verre pilé et aggloméré. Ce système permet une diffusion parfaite du butyne dans le magnésien. L'une des deux tubulures latérales laisse passer un thermomètre et l'autre un bon réfrigérant ascendant à pointes Vigreux. L'ouverture de ce dernier est reliée, au moyen d'un tube de verre, à un flacon laveur de Laurent contenant de

(29) Nos expériences ont montré que cette concentration est la plus favorable pour la transformation du bromure d'éthylmagnésium en magnésium acétylénique, par l'action d'un carbure acétylénique : $C_2H_5MgBr + R-C \equiv CH \longrightarrow R-C \equiv C-MgBr + C_2H_6$. Pour toutes nos préparations ultérieures de magnésiums acétyléniques, c'est toujours cette concentration qui est utilisée.

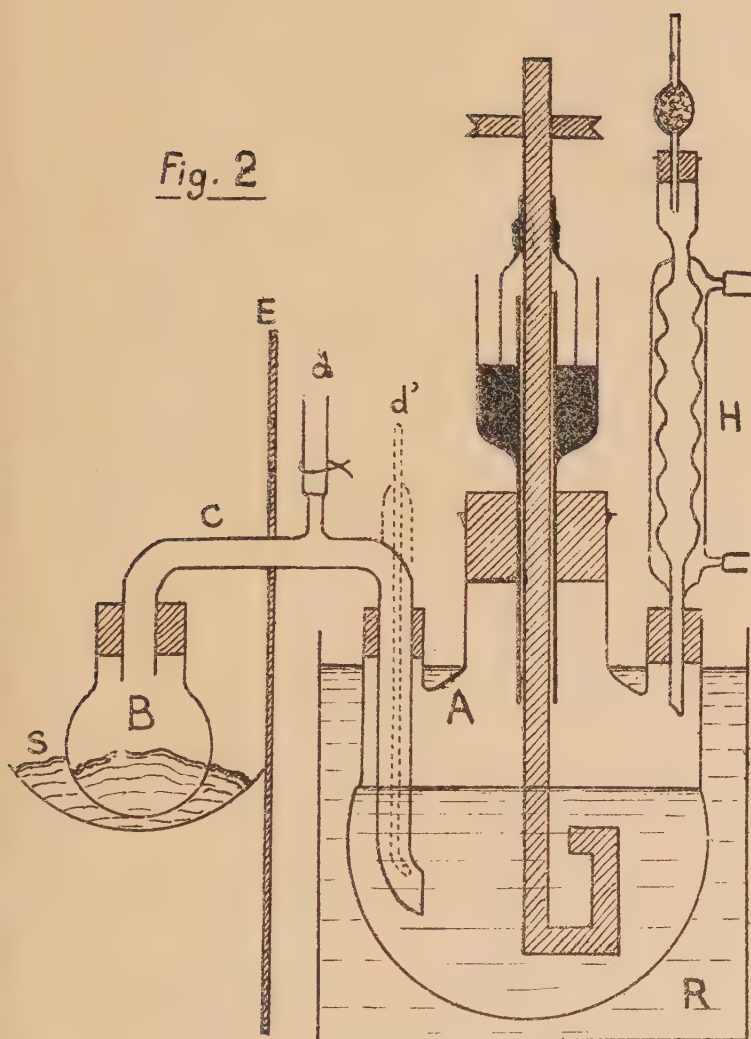
l'éther. Ceci fait, nous avons refroidi, au moyen d'un mélange réfrigérant de glace et de sel, d'abord le flacon, fermé à la lampe, contenant 29 gr. de butyne, puis le flacon de Laurent et le grand ballon contenant le bromure d'éthylmagnésium. Celui-ci est relié, par l'intermédiaire de son barboteur et d'un bon caoutchouc, au flacon contenant le butyne. Ce dernier étant soigneusement refroidi, nous avons cassé la pointe étirée, à travers le caoutchouc, puis par l'addition successive d'eau dans le mélange réfrigérant qui l'entoure, nous avons déterminé un dégagement régulier de butyne qui barbotte en bulles extrêmement fines dans le bromure d'éthylmagnésium et s'y dissout presque entièrement. La réaction entre le butyne et le magnésien ne tarde pas à se déclencher, malgré la basse température ; le dégagement d'éthane commence, une heure environ après le commencement de passage de butyne. Cet éthane barbotte dans le flacon de Laurent et y abandonne le butyne qu'il a entraîné. L'acétylène qui a été condensé en même temps que le butyne, en faible quantité, lors de la préparation de ce dernier, passe, presque sans réagir sur le magnésien et vient se dissoudre dans le flacon de Laurent. Le passage du butyne a commencé à 8 heures du matin, il est terminé à 8 heures du soir. On pince alors le caoutchouc pour boucher le barboteur et on laisse le ballon reposer une nuit, à la température ordinaire. Le lendemain matin, le dégagement du gaz éthane étant arrêté, nous l'avons chauffé au bain-marie pendant 2 heures, la réaction est alors complètement achevée. On obtient ainsi une solution grise, limpide, de bromure de butynylmagnésium, et

c'est sur elle que nous allons faire réagir le trioxyméthylène pour préparer l'alcool éthylpropargylique. La pesée du flacon Laurent montre qu'il y a 9 gr. de butyne qui n'ont pas réagi sur le bromure d'éthylmagnésium et qui ont été dissous par l'éther.

B) Action du formaldéhyde sur le bromure de butynylmagnésium. — L'appareil employé est toujours le même pour la préparation de tous nos alcools primaires acétyléniques. Nous tenons, par conséquent, à le décrire, une fois pour toutes. Il se compose de deux parties distinctes (figure 2) : Un ballon laboratoire A, où se fait la réaction du formaldéhyde sur le magnésien acétylénique, et un petit ballon B, servant à dépolymériser le trioxyméthylène en vue de produire le formaldéhyde nécessaire, ces deux ballons étant reliés par un tube de verre C, courbé en forme d'U renversé ; ce tube a un diamètre intérieur assez gros, 25 mm , et une longueur assez faible, 10 cm . Dans ces conditions, le formaldéhyde n'y séjourne que pendant un temps extrêmement court et n'a presque pas le temps de s'y repolymériser. Le danger d'obstruction de ce tube C par le trioxyméthylène reformé est presque nul et il n'est plus nécessaire d'adopter le système d', permettant de déboucher le tube, comme l'a préconisé Ziegler (30). (qui est représenté en traits pointillés sur notre figure) C porte un petit tube soudé d qui peut être fermé au moyen d'un bon caoutchouc et d'une pince métallique et qui a pour rôle de faire une rentrée d'air, en cas de besoin, pour éviter une ab-

(30) ZIEGLER, *Ber d.che.g.* (1921), t. 54, p. 738. Il faut signaler à ce propos que M. GRIGNARD a déjà employé ce système, vers 1901-1902, pour la carbonatation des magnésiens.

Fig. 2



sorption de l'éther dans ce dernier. A est un ballon en pyrex à deux tubulures latérales, d'un litre de capacité. Par l'une de ces tubulures passe un bon réfrigérant ascendant H et par l'autre le tube courbe C. Un agitateur à joint de mercure est adapté sur le grand col central du ballon ; B est un petit ballon en pyrex à col court de 100 cc. de capacité.

C) Marche d'une opération. — Après avoir décanté (31) rapidement le bromure de butynylmagnésium dans le ballon A, nous avons relié ce ballon au petit ballon B (comme l'indique la figure) qui contient 30 gr. de trioxyméthylène, desséché immédiatement avant son usage, à 100°, dans le vide, pendant une heure. On entoure A avec le récipient R contenant de la glace et le petit ballon B, avec le bain de sable S. On met l'écran E, constitué par une feuille épaisse d'amiante, pour protéger le ballon A contre la chaleur de S. Après avoir mis l'agitateur en marche, on commence à chauffer le bain de sable S avec un grand bec Bunsen. Presque aussitôt après l'arrivée de formaldéhyde dans le ballon, ce qui a lieu après dix minutes de chauffage, la réaction se déclare, l'éther entre en ébullition. La réaction continue toute seule, sans aucune surveillance. Après 20 minutes de chauffage, la réaction se ralentit, l'ébullition de l'éther cesse et une couche blanche de trioxyméthylène apparaît sur la partie inférieure du réfrigérant. Pour

(31) Cette décantation est nécessaire pour séparer le magnésien acétylénique du reste de magnésium, employé toujours en léger excès, lors de la préparation du bromure d'éthylmagnésium ; sa présence dans ce magnésien aura pour conséquence éventuelle d'altérer la triple liaison par l'hydrogène, produit au moment de décomposition du produit de réaction dans l'eau sulfurique, par son action sur cet acide.

avoir la réaction complète, nous continuons à chauffer le bain de sable S jusqu'à ce que le contenu du ballon B ait complètement disparu. Alors nous ouvrons la pince d et nous éteignons le bec sous S, nous enlevons le tube courbé C avec le ballon B et nous bouchons la tubulure du ballon A avec un bouchon. Nous enlevons R contenant de la glace et nous le remplaçons par un bain-marie. Nous chauffons le ballon à l'ébullition de l'éther, pendant une heure. Le contenu du ballon se sépare nettement en deux couches, la couche inférieure, très visqueuse et grise, tient en suspension l'excès de trioxyméthylène, et la couche supérieure est constituée par une solution éthérée, colorée en jaune. Après l'avoir laissé refroidir, nous versons le tout sur l'eau glacée sulfurique à 20 %. La décomposition est lente et n'est complète qu'au bout d'une heure et demie environ. On a alors nettement deux couches, nous décantons la solution éthérée dans une boule à brome. La solution aqueuse est saturée avec du carbonate de potasse et extraite 6 fois à l'éther. Cette solution éthérée, qui contient alors tout l'alcool éthylpropargylique dissous dans l'eau, est réunie à la portion principale. Elle est lavée par une solution saturée de carbonate de potasse (pour réduire au minimum l'eau de lavage et éviter la perte de l'alcool, soluble dans l'eau) et desséchée sur sulfate de magnésie anhydre. On obtient alors une solution éthérée, à peine colorée en jaune, qu'on distille sous le vide, après avoir chassé l'éther. Nous avons ainsi isolé 4 à 5 gr. d'une portion de tête que nous avons identifiée comme étant l'alcool propylique, provenant de l'action de trioxyméthylène sur

le bromure d'éthylmagnésium n'ayant pas réagi, et 20 gr. d'un liquide bouillant à 81°-82° sous 54 $\frac{m}{m}$, que l'analyse montre être l'alcool éthylpropargylique cherché. C'est un liquide incolore, d'odeur acétylénique, assez soluble dans l'eau. Le rendement en alcool, par rapport au butyne disparu, est de 70 %.

Analyse :

sub. = 0 gr. 1738 ; CO² = 0 gr. 4585 ; H²O = 0 gr. 1490

	calculé (C ⁴ H ⁶ O)	trouvé
C %	71,43	71,95
H %	9,52	9,61

Ctes physiques :

Eb₅₄ = 81°-82° ; n_D¹⁹ = 1, 4535 ; d₄¹⁹ = 0,91 ;

	calculée (C ⁴ H ⁶ O)	trouvée
Rm.	24,83	24,97

2. PRÉPARATION DE L'ALCOOL AMYLPROPARGYLIQUE

OCTYNE-2 OL-1 ; CH³(CH²)⁴-C $\equiv$ C-CH²OH

A) Préparation du bromure d'heptynylmagnésium. Sur une solution de bromure d'éthylmagnésium, préparée au moyen de 14 gr. de magnésium, 65 gr. de bromure d'éthyle et 120 gr. d'éther anhydre, nous avons ajouté, goutte à goutte, 50 gr. d'heptyne. Le dégagement d'éthane commence presque aussitôt et continue à la température ordinaire. Un chauffage

d'une heure achève la réaction ; on obtient alors une solution grise de bromure d'heptynylmagnésium.

B) Action du formaldéhyde. — Le magnésien est transvasé dans le ballon à deux tubulures de l'appareil décrit précédemment et nous avons fait réagir le gaz formaldéhyde provenant de la dépolymérisation de 40 gr. de trioxyméthylène. Après le chauffage d'une heure, nous avons obtenu un liquide gris limpide dans lequel flotte l'excès de trioxyméthylène. Nous l'avons décomposée sur l'eau glacée sulfurique et la solution éthérée obtenue, réunie à celle provenant de l'extraction de la solution aqueuse, est lavée successivement avec la solution saturée de bicarbonate de soude et de l'eau distillée, puis desséchée sur $\text{SO}^{\circ}\text{Mg}$ anhydre. La distillation nous a donné :

a) 5 gr. d'heptyne n'ayant pas réagi.

b) 43 gr. d'un liquide bouillant à $98^{\circ}\text{--}99^{\circ}$, sous 15 mm que nous avons identifié comme étant l'alcool amypropargylique déjà préparé successivement par Moureu et Desmot, par Jotsitch et par H. Guest.

c) Un peu de liquide jaune, passant au-dessus de 150° sous 15 mm , et ne présente aucun palier.

d) Un peu de résine dans le fond du ballon de distillation.

Le rendement en alcool pur par rapport à l'heptyne disparu, est de 70 % ; il est un peu inférieur à celui donné par Guest qui est de 83 %. Mais cet auteur prenait, comme alcool amypropargylique, un produit bouillant dans un intervalle de 5 degrés, nous som-

mes tentés de penser que son alcool n'est pas aussi pur que le nôtre, ce qui explique son rendement meilleur. D'autre part, comme dans la littérature chimique, on ne trouve que la densité de cet alcool comme constantes physiques, nous sommes heureux de donner ici son indice de réfraction n , ainsi que sa réfraction moléculaire R_m .

Ctes. physiques :

Eb_{15}	$= 98^{\circ}-99^{\circ}$	$n_D^{17} = 1,4585$	$d_4^{17} = 0,884$
		calculée (S^3H^4O)	trouvée
R_m		38,69	38,95

3. PRÉPARATION DE L'ALCOOL HEXYLPROPARGYLIQUE (NONYNE-2 OL-1 ; $(CH^3(CH^2)^5C \equiv C-CH^2OH)$)

A) Préparation du bromure d'octynylmagnésium. — 70 gr. d'octyne contenant 79 % d'octyne-1 ont été ajoutés lentement à une demi-molécule de bromure d'éthylmagnésium, en suivant le même mode opératoire que pour la préparation du bromure d'heptynylmagnésium. La solution obtenue est grise, limpide.

B) Action du formaldéhyde. — Le gaz provenant de la dépolymérisation de 30 gr. de trioxyméthylène desséché, a été conduit dans le magnésien obtenu ci-dessus, et décanté. Nous avons obtenu, après les traitements habituels, 52 gr. d'alcool hexylpropargylique bouillant à $118^{\circ}-120^{\circ}$, sous 16^m , déjà préparé par Moureu et Desmot. Le rendement en alcool, par rap-

port au carbure disparu, est de 75 %. Nous donnons ci-dessous les constantes physiques, et particulièrement, l'indice de la réfraction moléculaire qui manque encore à la littérature chimique.

Ctes. physiques :

Eb ₁₆	= 118°-120° ; n _D ¹⁷ = 1,4558 ; d ₄ ¹⁷ = 0,875
	calculée (C ¹⁷ H ³² O) trouvée
Rm	43,25 43,50

4. OBTENTION DE L'ALCOOL NONYLPROPARGYLIQUE (DODÉCYNE-2 OL-1 ; CH³(CH²)⁸-C ≡ C-CH²OH)

A) Préparation du bromure d'undécynylmagnésium.
— Sur une molécule de bromure d'éthylmagnésium, préparé à partir de 24 gr. de Mg, 110 gr. de bromure d'éthyle et 200 gr. d'éther anhydre, nous avons fait réagir 155 gr. d'undécyne pur. Le dégagement d'éthane commence à froid et se maintient très régulier pendant toute la durée de l'addition. La réaction s'achève par un chauffage à la température de l'ébullition de l'éther, pendant une heure. La solution obtenue est grise.

B) Action du formaldéhyde. — Après avoir décanté le magnésien obtenu ci-dessus, dans un ballon de trois tubulures, nous avons fait réagir la quantité totale du gaz provenant de la dépolymérisation de 60 gr. de trioxyméthylène pur et sec. La solution grise du magnésien est devenu verte, après le passage du

formaldéhyde. Après la décomposition dans l'eau glacée sulfurique, nous avons obtenu une solution éthérée jaune que nous avons lavée et desséchée comme d'habitude. Cette solution ainsi obtenue, privée de son éther, par distillation au bain-marie, se prend en masse, dans un mélange réfrigérant. Nous l'avons essoré sous le vide. Les eaux mères obtenues, ont été distillées sous un vide de 7 mm et nous ont donné 20 gr. d'undécyne n'ayant pas réagi. Une nouvelle portion de cristaux se sépare alors de nouveau. Ces cristaux, obtenus par cristallisations et essorages répétés, sont réunis à ceux de la première cristallisation. On fait recristalliser le produit obtenu, deux fois dans la ligroïne 60°-80°. Nous avons obtenu ainsi 140 gr. d'un corps pur, cristallisant en lamelles nacrées, parfaitement blanches, fondant à 29°,5-30° que l'analyse montre être de l'alcool nonylpropargylique cherché ; le rendement en alcool, par rapport à l'undécyne disparu, est de 90 %.

Analyse :

sub. = 0,2850 ; CO' = 0,8297 ; H'O = 0,3220.

	calculé (C ¹¹ H ²⁰ O)	trouvé
C %	79,12	79,40
H %	12,09	12,68

Ctes physiques : F. = 29°,5-30°.

5. OBTENTION DE L'ALCOOL DÉCYLPROPARGYLIQUE

(TRIDÉCYNE-2 OL-1 ; (CH'(CH')⁹C≡C-CH'OH)

A) Préparation du bromure de dodécynylmagnésium. — Nous avons ajouté lentement 20 gr. de dodé-

cyne sur 1/10 molécule de bromure d'éthylmagnésium. La réaction est lente et nous avons dû chauffer pendant toute la durée de l'addition ; la solution obtenue est grise.

B) Action du formaldéhyde. — Nous avons dépolymérisé 10 gr. de trioxyméthylène que nous avons fait réagir sur le bromure de dodécynylmagnésium. La réaction est normale ; en conduisant l'opération de la même manière que précédemment, nous avons obtenu 13 gr. d'un corps blanc, ayant le même aspect que l'alcool nonylpropargylique, fondant à 34°-35°. L'analyse suivante montre qu'il s'agit bien de l'alcool décylpropargylique.

Analyse :

sub. = 0,2575 ; CO² = 0,7477 ; H²O = 0,2917

	calculé (C ¹⁰ H ²⁰ O)	trouvé
C %	79,59	79,19
H %	12,24	12,60

Ctes physiques : F. = 34°-35°.

6. PRÉPARATION DE L'ALCOOL PHÉNYLPROPARGYLIQUE

(PHÉNYLPROPYNE-2 OL-1 ; (C⁶H⁵-C ≡ C-CH²OH)

A) Préparation du bromure de phénéthynylmagnésium. — Sur une demi-molécule de bromure d'éthylmagnésium, nous avons fait réagir 55 gr. de phénylacétylène ; la réaction habituelle s'achève par un chauffage d'une heure, au bain-marie. La solution obtenue est gris-verdâtre.

B) Action du formaldéhyde. — Nous avons fait réagir sur le magnésien préparé, le gaz formaldéhyde provenant de la dépolymérisation de 30 gr. de trioxyméthylène. Nous avons obtenu, après le chauffage d'une heure, une séparation en deux couches. La couche supérieure est tout à fait limpide, légèrement jaunâtre, tandis que la couche inférieure est gris-verdâtre, très visqueuse et se prend en masse à froid. La décomposition dans l'eau est plus difficile ici que dans le cas des alcools acétyléniques aliphatiques ; nous avons lavé la solution étherée jaune, d'abord avec une solution de bicarbonate de soude, jusqu'à disparition de toute trace d'acidité, puis 8 fois avec de l'eau pure. Cette solution, desséchée sur $\text{SO}^{\circ}\text{Mg}$ anhydre, nous a donné, après distillation, 8 gr. d'alcool phénylpropargylique, bouillant à $137\text{--}138^{\circ}$, sous 15 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Le rendement en alcool, par rapport au carbure disparu, est de 80 %. Cet alcool a déjà été préparé par Moureu et Desmot et par H. Guest, avec un rendement de l'ordre de 25-30 %, donc inférieur au nôtre. Comme il n'ont donné, ni l'un ni l'autre, l'indice de réfraction et la réfraction moléculaire de cet alcool, nous les complétons ici.

Ctes physiques :

Eb_{15}	$= 137^{\circ}\text{--}138^{\circ}$	$;$	n_D^{18}	$= 1,5873$	$;$	d_{18}^{18}	$= 1,07$
				calculée (C ⁶ H ⁵ O)			trouvée
Rm			39,97			41,42	
Em	$= 1,45$						

Remarque. — Il est très important d'effectuer le lavage de la solution alcoolique avec grand soin, avant

de distiller, si on veut obtenir un bon rendement en alcool. Lors de notre première préparation, par suite de l'insuffisance de lavage (deux fois avec de l'eau), nous avons obtenu une grande quantité de résine et le rendement n'était que de 62 %.

7. ESSAI DE PRÉPARATION DE L'ALCOOL PROPARGYLIQUE

Partie théorique

Pour compléter la description de la préparation des alcools primaires α -acétyléniques, nous devons encore citer les différentes tentatives que nous avons faites en vue de trouver une bonne méthode de préparation de l'alcool propargylique qui en constitue le premier terme. En effet, quoique cet alcool soit connu depuis longtemps, on ne possède pas encore une méthode pratique pour son obtention : la méthode de Paal et Heupel (32) à partir de la propargylamine est aussi incommode que celle de Henry (33) à partir du dérivé bromé de l'alcool allylique. Or l'alcool propargylique donne, par éthérification au moyen de tribromure de phosphore, un bromure extrêmement intéressant, par suite de la grande mobilité de son atome de brome et il se prêterait, sans aucun doute, à la synthèse d'une foule de composés acétyléniques vrais ; par exemple, son action sur les magnésiens, permettra de préparer les carbures acéty-

(32) PAAL ET HEUPEL, *Ber.*, t. 24, p. 3039.

(33) *Loc. cit.*

léniques vrais avec un bon rendement, puisque, comme nous l'avons montré dans le cas de bromure d'amylpropargyle, ces bromures acétyléniques réagissent presque quantitativement sur les magnésiens. D'autre part, on sait qu'une double liaison communique une grande activité à l'atome d'halogène qui se trouve en position α par rapport à elle, tel est le cas du bromure d'allyle, du dichloropropène dont L. Bert a su tirer si brillamment parti pour ses synthèses multiples. Or, nos études sur les éthers bromhydriques des alcools primaires α -acétyléniques ont montré qu'elle agit dans le même sens qu'une double. Il est dès lors intéressant de voir laquelle de ces deux liaisons communique la plus grande activité à l'atome d'halogène voisin; les composés qui se prêteraient le mieux à ce genre de recherches sont évidemment le bromure d'allyle et le bromure de propargyle. C'est pour ces raisons, aussi bien que pour doter la chimie organique d'une nouvelle méthode de préparation de l'alcool propargylique, qu'en vue de préparer le bromure pour nous en servir comme matière première, nous avons tenté les différents essais qui suivent.

La première idée qui nous est venue à l'esprit, pour la préparation de cet alcool, fut d'employer la même méthode qui nous a si bien réussi pour la préparation des autres alcools primaires α -acétyléniques, c'est-à-dire, faire réagir le trioxyméthylène sur un dérivé monométallique de l'acétylène. Nous avons d'abord essayé l'action du trioxyméthylène sur le dérivé monosodé de ce carbure, dans l'espoir qu'il réagirait comme le dérivé sodé de l'heptyne qui a permis à Moureu

et Desmot de préparer, pour la première fois, l'alcool amypropargylique. Mais nous devons avouer que cette prévision ne s'est pas réalisée ; à basse température, soit que nous fissions arriver le formaldéhyde gazeux, soit que nous fissions réagir le trioxyméthylène lui-même, nous n'avons pas de réaction ; à une température plus élevée, vers 100°, l'action de trioxyméthylène sur le dérivé sodé de l'acétylène détermine bien un changement d'aspect de ce dernier, mais au moment où l'on décompose le produit de réaction dans l'eau, un dégagement énorme de gaz a lieu et aucun produit défini n'a pu être extrait.

Devant cet échec sur le dérivé monosodé, nous avons fait intervenir le dérivé dimagnésien de l'acétylène. Nous avions l'espoir qu'un défaut de formaldéhyde sur le dimagnésien nous donnerait l'alcool propargylique, conformément à l'hypothèse de Lespieau (34) qui pense que le dimagnésien réagit comme le monomagnésien, quand on ne lui fournit que la quantité de réactif nécessaire pour faire entrer en réaction un seul de ses deux groupements -MgBr. Nous étions d'autant plus persuadés que cela pourrait réussir que Jotsitch (35) lui-même, au cours de ses magnifiques recherches sur les composés acétyléniques, en avait déjà obtenu une faible quantité par la même réaction. Mais ici encore, pas plus que dans le cas du dérivé monosodé de l'acétylène, nos espérances ne se sont réalisées, cette réaction ne nous a donné qu'un rendement de 5 % en alcool propargylique, par rap-

(34) LESPIEAU, *Bull.* (4), t. 39, p. 991.

(35) JOTSITCH, *Bull.* (4), t. 6, p. 98.

port au dimagnésien acétylénique, donc trop faible pour l'utiliser comme méthode de préparation.

Dans l'impossibilité de faire la synthèse de l'alcool propargylique, nous avons dirigé nos efforts dans un autre sens en employant la trichlorhydrine de glycérine comme matière première. D'après les travaux qui ont été faits jusqu'à maintenant, nous savons que la trichlorhydrine présente une grande résistance vis-à-vis des réactifs de déchlorhydratation, puisque la potasse aqueuse et la potasse solide (36) ne réussissent qu'à lui arracher une seule molécule d'acide chlorhydrique en donnant un mélange de dichloropropène 1-2 et 1-3, tandis que la potasse alcoolique (37) donne de l'oxyde d'éthylpropargyle. Pensant que ces échecs sont dus, ou bien à l'insuffisance de la température à laquelle ces opérations ont été conduites, ou bien tout simplement, à une réactivité insuffisante des réactifs, nous avons essayé successivement, dans la première hypothèse, l'action de la potasse en fusion et celle de la chaux sodée au four électrique, et dans la deuxième hypothèse, l'action de l'amidure de sodium. Mais tous ces essais ont échoué. L'action de la chaux sodée nous a montré l'extraordinaire solidité du dichloropropène, puisque, à une température au-dessous de 300°, nous n'avons obtenu qu'un mélange des deux dichloropropènes et de la trichlorhydrine inaltérée, et à une température de 500°, malgré une carbonisation partielle du produit, on n'obtient encore

(36) REBOULE, *Annale chi. phy.*, 3^e série (1860), t. 60, p. 39.

(37) BAYER, *Annalen* (1866), t. 38, p. 197.

rien d'autre que le même mélange de dichlopropène. La potasse en fusion nous a donné le même résultat que la potasse aqueuse, et l'action de l'amidure de sodium n'a donné aucun produit défini et seulement une grande quantité de produit solide dont il est impossible de rien séparer.

Partie expérimentale

A) Action du formaldéhyde sur le dérivé monosodé de l'acétylène. — Nous avons fait le dérivé monosodé de l'acétylène à partir de 6 gr. de sodium, dans l'ammoniac liquide. L'opération a été conduite de la même manière que dans la préparation du butyne. Après la décoloration totale de la solution du sodammonium, nous avons laissé évaporer tout l'ammoniac, d'abord à basse température, puis au bain-marie. Nous avons ainsi obtenu, dans le fond du ballon, le dérivé monosodé, parfaitement blanc, sous forme de gros morceaux, facilement détachable. Nous l'avons fait tomber dans un mortier contenant de l'éther anhydre, et nous l'avons réduit en poudre très fine avec une grande facilité. La bouillie blanche obtenue est alors transvasée dans le ballon à deux tubulures, employé pour la préparation de nos alcools acétyléniques. Sur ce dérivé sodé, nous avons fait réagir le formaldéhyde dans les conditions suivantes :

a) Comme dans le cas de la préparation des autres alcools acétyléniques, nous avons dépolymérisé d'abord 15 gr. de trioxyméthylène et nous avons conduit le gaz formaldéhyde engendré dans le ballon

refroidi par de la glace. Aucune réaction ne se manifeste, l'éther ne bout pas. Le gaz formaldéhyde passe à travers la solution du dérivé monosodé sans réagir et vient se condenser sur le réfrigérant ascendant à l'état de trioxyméthylène. Si on continuait à faire passer ce gaz, il se polymériserait sur le tube conducteur C et le boucherait complètement, même quand ce gaz est mélangé avec de l'acétylène. Aucun changement d'aspect n'est constaté sur le dérivé monosodé, il reste à l'état pulvérulent.

b) Nous avons introduit 15 gr. du trioxyméthylène dans le ballon et chauffé à la température d'ébullition de l'éther pendant 4 heures. Aucune réaction ne semble se déclarer, l'aspect du dérivé sodé restant toujours le même.

c) Nous avons introduit dans le ballon une certaine quantité de xylène et distillé une partie de l'éther jusqu'à ce que la température atteigne 100° . Le contenu du ballon brunit. Nous avons alors maintenu cette température pendant 6 heures. Au bout de ce temps, nous avons jeté le produit de réaction sur l'eau glacée sulfurique. Un énorme dégagement d'acétylène a lieu, accompagné d'un échauffement intense du liquide. Nous avons obtenu alors une grande quantité de corps solide brun, nageant entre la solution éthérée et la solution aqueuse. Ce corps solide, séparé par l'essorage énergique et lavé successivement avec de SO_2H^2 à 20 % et de l'eau pure, se dissout en partie dans l'éther qui est alors coloré en brun, mais nous n'en avons obtenu qu'un peu de résine, l'autre partie insoluble blanche est du trioxyméthylène. Les trai-

tements habituels de la solution étherée et de la solution aqueuse, provenant de la décomposition du produit de réaction, n'ont rien donné comme produit défini.

B) Action du formaldéhyde sur le dimagnésien de l'acétylène. — Sur une molécule de bromure d'éthylmagnésium, nous avons fait passer de l'acétylène jusqu'à ce qu'on ait une séparation en deux couches, indice de la transformation complète en dimagnésien. Sur celui-ci, nous avons fait réagir, mélangé avec de l'acétylène, la quantité totale du formaldéhyde provenant de la dépolymérisation de 15 gr. de trioxyméthylène. L'éther entre en ébullition, mais moins vivement que dans le cas du magnésien des carbures acétyléniques vrais. On obtient une pâte blanche, presque solide, dans le ballon. La décomposition a lieu dans le ballon même que nous avons refroidi avec le mélange de glace et de sel et dans lequel, nous avons laissé tomber goutte à goutte, au moyen d'une boule à brome, de l'eau glacée sulfurique. Il y a un dégagement d'acétylène que nous avons recueilli et mesuré. Nous avons obtenu 7 litres de ce gaz, ce qui indique que les $\frac{7}{12}$ au moins du dimagnésien n'ont pas réagi sur le formaldéhyde introduit. La solution aqueuse et la solution étherée précipitent, toutes les deux, fortement le chlorure cuivreux ammoniacal en jaune vif. Pour séparer l'alcool propargylique de l'eau, nous avons entraîné, à la vapeur d'eau, l'eau de décomposition jusqu'à ce que l'eau d'entraînement ne précipite plus le chlorure cuivreux ammoniacal. Ces eaux réunies, ont été saturées avec du carbonate

de potasse anhydre et extraites plusieurs fois à l'éther. La solution étherée, réunie à celle provenant de la décomposition directe du produit de réaction dans l'eau, a été séchée sur carbonate de potasse anhydre et distillée lentement avec une grande colonne rectificatrice. Nous avons obtenu dans ces conditions les portions suivantes :

1° Une portion passant entre 35°-40°.

2° 10 gr. d'un liquide passant entre 40°-100°.

3° 3 gr. d'un liquide passant entre 100°-115°.

4° 4-5 gr. d'un liquide noir dans le ballon passant au-dessus de 135°.

La portion 1° précipite encore légèrement le chlorure cuivreux ammoniacal, tandis que la portion 2° le précipite très fortement. Mais plusieurs distillations très soignées de cette portion ne donnent rien qui passe au-dessus de 100°. La portion 3° peut être considérée comme étant de l'alcool propargylique passablement pur. Dans ces conditions, le rendement de cet alcool, par rapport au dimagnésien, est de 5 % environ.

C) Action de l'amidure de sodium sur la trichlorhydrine. — En suivant le même mode opératoire et en employant le même appareillage que celui utilisé dans la préparation de l'heptyne, nous avons traité une demi-molécule de trichlorhydrine glycérique, par 100 gr. d'amidure de sodium, en suspension dans du

pétrole (180°-200°), la température de l'opération étant de 140°. Le dégagement de l'ammoniac est tout à fait normale. Après l'addition totale de la trichlorhydrine et chauffage de 2 heures, à 170°, nous avons obtenu une pâte noire. La décomposition dans l'eau a donné deux couches. Entre ces deux couches se trouve une grande quantité de poudre brune, insoluble dans tous les dissolvants organiques ordinaires, acides et bases. Comme elle ne possède aucun point de fusion net, nous n'avons pas déterminé sa composition. La solution pétrole-éther ne présente aucune réaction de l'alcool propargylique.

D) Action de la potasse en fusion sur la trichlorhydrine. — Dans un ballon en pyrex d'un litre, à deux tubulures latérales, muni d'un agitateur à joint de mercure, d'une boule à brome et d'une petite colonne Vigreux, reliée, par sa soudure horizontale, à un réfrigérant ascendant, nous avons porté à la fusion, 40 gr. de potasse en pastilles ; puis nous y avons laissé tomber, goutte à goutte, une molécule de trichlorhydrine, l'agitateur ayant été préalablement mis en marche. Presqu'aussitôt, une réaction vive a lieu, la potasse produit de la mousse et brunit. Nous élevons la température du ballon de telle sorte qu'un mélange d'eau et de produit organique distille au fur et à mesure. Le distillat a été distillé, près le traitement habituel. Nous avons obtenu 80 gr. d'un mélange des dichloropropènes 1-2 et 1-3 (où le dérivé 1-2 prédomine beaucoup) et de la trichlorhydrine inaltérée. Mais il n'y a aucun produit qui précipite le chlorure cuivreux ammoniacal.

E) Action de la chaux sodée sur la trichlorhydrine.

— Dans notre expérience, la réaction chimique a lieu dans un tube en pyrex d'un mètre de long et de 20 ^{mm} de diamètre, rempli de chaux sodée, en petits grains de même grosseur et poreux. Ce tube est introduit dans un four horizontal, légèrement incliné. L'ouverture supérieure de ce tube laisse passer un entonnoir à robinet ayant sa tige courbée de telle façon que cette boule reste verticale. A l'ouverture inférieure, ce tube est prolongé dans son axe, par un réfrigérant descendant ; à la suite de ce dernier, un tube en T relie, d'une part, à un récipient, refroidi par un mélange de glace et de sel et d'autre part, à la trompe. Dans l'espace laissé libre, entre le tube laboratoire et le paroi du four, se trouve un thermomètre, permettant de prendre la température du four, au moment voulu.

Pour faire une expérience, nous opérons de la manière suivante : Le tube étant garni de chaux sodée, nous mettons dans l'entonnoir à robinet une molécule de trichlorhydrine, puis nous faisons un léger vide dans le tube, au moyen de la trompe. Après avoir porté la température du four jusqu'à un point convenable, nous laissons tomber, goutte à goutte, la trichlorhydrine dans le tube. Par suite de la température qui y règne, elle est vaporisée presque immédiatement ; la vapeur produite traverse toute la section du tube, rencontre la chaux sodée et réagit sur elle. Le produit de la réaction se condense dans le réfrigérant et vient se rassembler dans le récipient refroidi.

Nous avons effectué, au moyen de cet appareil, trois expériences avec de la trichlorhydrine, respectivement à des températures de 200°, 300° et 500°. Pour les deux opérations faites à 200° et 300°, nous n'avons recueilli, comme produit de réaction, qu'un mélange des dichloropropènes avec la trichlorhydrine n'ayant pas réagi. Dans l'expérience faite à 500°, une partie du produit se carbonise, la chaux sodée est fortement noircie, mais comme produit final, nous avons encore obtenu le même mélange des dichloropropènes, exempt de trichlorhydrine. Dans aucune de ces trois expériences, nous n'avons décelé la présence d'un produit acétylénique.

CHAPITRE III

Préparation de l'Ether Bromhydrique des Alcools Primaires α - Acétyléniques

I. — CONSIDERATIONS THEORIQUES ET HISTORIQUES

Au moment où nous commençons nos recherches sur les éthers bromhydriques des alcools primaires α -acétyléniques, le seul représentant de cette série de composés, est, à notre connaissance, l'éther bromhydrique de l'alcool propargylique, ou bromo-3 propyne-1, préparé par Henry (38) en traitant cet alcool par le tribromure de phosphore. Mais son rendement est très mauvais, il y a production abondante de produit d'addition de l'acide bromhydrique sur la triple liaison, de sorte que cela ne constitue pas une méthode de préparation.

)38) HENRY, *Ber d.che.g.*, t. 5, p. 453, 569 ; t. 6, p. 729,

La bromuration de cet alcool a été reprise plus tard, par Lespiau (39) qui chercha à éviter la fixation de l'acide bromhydrique sur la triple liaison, en fixant cet acide, dès sa naissance, au moyen de carbonate de potasse qu'il ajoutait, de temps en temps, dans le milieu réactionnel. Mais probablement à cause de l'hétérogénéité du mélange, ce moyen se montra peu efficace. C'est alors que Kirmann (40), reprenant cette étude, a réussi à rendre cette opération plus pratique en remplaçant le carbonate de potasse par de la pyridine. Il opère de la façon suivante :

Dans un ballon refroidi à 0°, il met un léger excès de tribromure de phosphore, additionné de quelques gouttes de pyridine anhydre, puis, goutte à goutte, il laisse tomber l'alcool propargylique, additionné d'environ 15 % molécule de pyridine. Quand la réaction est terminée, il distille directement, sous pression réduite. Le bromure de propargyle passe presque pur à 35°, sous 130 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Le rendement en bromure atteint, dans ces conditions 80 %.

Au début de nos recherches, nous avons essayé de préparer ces éthers bromhydriques, à partir de nos alcools, en suivant la méthode de Norris (41), c'est-à-dire, en éthérifiant nos alcools au moyen de l'acide bromhydrique bouillant à point fixe (126°). En effet, cette méthode réussit très bien pour éthérifier les alcools non saturés, du type allylique ; nous avons pensé qu'elle pourrait être avantageusement appliquée dans le cas des alcools acétyléniques, ce qui aurait le grand avantage d'éviter l'emploi de tribromure

(39) LESPIEAU, *Annale* (7), t. II, p. 286.

(40) KIRRMANN, *Bull.* (1926), t. 39, p. 698.

(41) NORRIS, *Am. chem. jour.* (1907), t. 38, p. 627.

de phosphore, produit toujours incommode à manipuler. Mais malheureusement, quelques essais dans ce sens nous ont montré le contraire : Cette méthode ne peut être appliquée ici, car l'éthérification, n'ayant lieu qu'à chaud, est toujours accompagnée d'une fixation d'une molécule d'acide bromhydrique sur la triple liaison.

Devant cet échec, nous sommes revenus à la méthode au tribromure de phosphore. Nous avons d'abord essayé d'éthérifier nos alcools en employant des produits aussi anhydres que possible. Mais quels que soient les soins apportés à la manipulation, nous avons toujours eu des produits d'addition et notre rendement en bromure ne dépassa jamais 50 %. C'est alors que nous avons expérimenté la méthode de Kirmann. Mais au lieu de verser nos alcools dans le tribromure de phosphore, comme l'indique Kirmann, nous avons trouvé préférable d'opérer dans l'ordre inverse, en laissant tomber, goutte à goutte, le tribromure de phosphore dans l'alcool additionné d'un peu de pyridine anhydre, parce qu'alors l'alcool étant toujours en excès, il y a moins de chance pour le tribromure de phosphore de se décomposer et de donner de l'acide bromhydrique. Effectivement, les essais que nous avons faits, en suivant l'ordre opératoire de Kirmann, nous ont toujours donné un rendement moins satisfaisant en éther bromhydrique acétylénique que lorsque nous opérons dans l'ordre inverse (50-60 % au lieu de 60-70% en général). D'ailleurs le rendement réel est certainement au-dessus de ce chiffre, car, en raison des points d'ébullition très rap-

prochés des alcools et de leurs bromures, nous avons toujours recueilli la portion passant absolument à point fixe, tandis que la portion supérieure, mélange d'éther bromhydrique, d'alcool générateur (éther bouillant plus bas que l'alcool) et de produits d'addition, pratiquement impossible à éviter, est ajouté tel quel aux produits d'une opération ultérieure. Nous avons toujours employé un excès de tribromure de phosphore (25-30 %) pour avoir une éthérification aussi complète que possible, cet excès est détruit au moment de la décomposition du produit de la réaction dans l'eau.

II. — PARTIE EXPERIMENTALE

1. ETHÉRIFICATION DE L'ALCOOL ÉTHYLPROPARGYLIQUE

(BROMO-1 PENTYNE-2 ; $\text{CH}^{\text{c}}\text{CH}^{\text{c}}\text{-C}\equiv\text{C}\text{-CH}^{\text{c}}\text{Br}$)

Dans un ballon de 300 cc., à deux tubulures latérales, relié, au moyen de bouchons de liège, à un réfrigérant ascendant, d'une part, et à un entonnoir à robinet d'autre part, nous mettons rapidement 15 gr d'alcool éthylpropargylique, 15 gr. d'éther anhydre et 1 gr. de pyridine anhydre. D'autre part, nous pesons directement dans l'entonnoir à robinet, et très rapidement, 20 gr. de tribromure de phosphore anhydre (théorie 16 gr.) l'entonnoir est bouché au moyen d'un petit tube contenant de la potasse en pastilles, qui empêche toute action de l'humidité de l'air sur le tribromure de phosphore, pendant son addition. Nous avons alors laissé tomber, goutte à goutte, ce tribromure de phosphore sur l'alcool. Dès la première goutte, il y a production d'une fumée blanche, dans le ballon, et d'un précipité pulvérulent blanc, dans le liquide réactionnel, qui sont dûs au bromure de pyridine formé (grâce à l'acide bromhydrique engendré par l'action de l'humidité de l'air du ballon sur le tribromure de phosphore). Au bout d'un certain temps, quand toute trace d'humidité a disparu dans le ballon, ce phénomène cesse. Pendant toute la durée de l'addition, une agitation est nécessaire, car un échauffement intense se produit et il est indispensable de refroidir le ballon dans l'eau froide. On termine la réaction par un chauffage au bain-marie pendant trois heures. Une couche dense, visqueuse, jaune

orangée, se sépare dans le fond du ballon. On laisse refroidir à l'abri de l'humidité et on jette le tout sur 800 cc. d'eau. Le bromure tombe au fond. On décante, on lave les eaux mères avec de l'éther. Les solutions éthérées, réunies, sont lavées avec une solution de bicarbonate de soude et de l'eau, puis on distille. Nous avons obtenu 17 gr. d'un liquide incolore, passant intégralement à 147°-148° sous 754 ^{mm}. L'analyse montre que c'est bien le bromure d'éthylpropargyle. Le rendement en ce bromure, par rapport à l'alcool mis en œuvre, est de 65 %.

C'est un liquide incolore, quand il est fraîchement distillé, mais jaunissant rapidement à la lumière. Il a une odeur particulière, différente de celle de ses homologues supérieurs que nous avons eu l'occasion de préparer. Il est assez fortement lacrymogène.

Analyse :

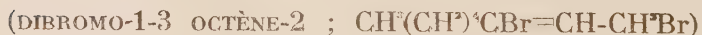
sub. = 0,2153 :	BrAg = 0,2743 ;	
	calculé (C ⁴ H ³ Br) trouvé	
Br %	54,39	54,20

Ctes physiques :

Eb ₇₅₄ = 147°-148° ; n _D ²⁴ = 1,4983 ; d ₄ ²⁴ = 1,373	
	calculée (C ⁴ H ³ Br) trouvée
Rm	31,20 31,24

2. ETHÉRIFICATION DE L'ALCOOL AMYLPROPARGYLIQUE

A. *Ethérification au moyen de l'acide bromhydrique bouillant à point fixe*



Dans un ballon de 200 cc., nous avons mélangé 15 gr. d'alcool amylpropargylique avec 68 gr. d'acide bro-

mhydrique bouillant à point fixe (126°) ; la quantité d'acide ainsi employée représente trois fois la quantité théorique pour l'éthérification complète de la fonction alcoolique. Nous avons d'abord essayé l'éthérification à froid en agitant le ballon pendant 8 heures. Mais aucune réaction n'a été constatée. Nous avons alors adapté une petite colonne Vigreux et distillé. Quand le thermomètre, plongeant dans le liquide réactionnel, marque 120°, une réaction se déclare et donne naissance à de l'eau qui distille. Le liquide du ballon noircit et un liquide lourd tombe au fond. Nous l'avons décanté et desséché. La distillation, sous 20 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$, donne :

1° 1 gr. 5 d'un liquide passant à 85°-90° ;

2° 2 gr. d'un liquide passant à 95°-97° ;

3° 17 gr. d'un liquide passant à 125°-127°.

La portion 1, sentant fortement le bromure d'amypropargyle, est un mélange de ce dernier avec l'alcool non modifié. La portion 2 est presque de l'alcool pur, tandis que la portion 3 est le produit d'addition d'une molécule d'acide bromhydrique sur la triple liaison du bromure amypropargylique ; d'après le résultat de l'analyse suivante, nous croyons pouvoir attribuer à ce corps la formule de constitution suivante : $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^{\text{H}}\text{-CBr}=\text{CH-CH}^{\text{H}}\text{Br}$.

Analyse :

sub. = 0,1435 ; BrAg = 0,1992 ;		
	calculé (C ⁸ H ¹⁴ Br ²)	trouvé
Br %	59,26	59,08

Ctes physiques :

Eb ₂₀ = 125°-127° ; n _D ²⁰ = 1.5165 ; d ₄ ¹⁷ = 1.479		
	calculée (C ⁸ H ¹⁴ Br ²)	trouvée
Rm	54,29	55,17

*B. Ethérification au moyen du tribromure
de phosphore*

(BROMO-1 OCTYNE-2 ; CH³(CH²)⁶C≡C-CH²Br)

En suivant le mode opératoire utilisé pour l'éthérification de l'alcool éthylpropargylique, 15 gr. d'alcool amypropargylique, additionnés de 15 gr. d'éther anhydre, et 1 gr. de pyridine, ont été traités par 11 gr. de tribromure de phosphore. La réaction dégage beaucoup de chaleur et nécessite un refroidissement et une agitation continue. Après l'addition totale du tribromure de phosphore, nous avons chauffé au bain-marie bouillant pendant 2 heures. Après décomposition dans l'eau et traitement habituel, la distillation, sous 15 mm, a donné :

- 1° 12 gr. d'un liquide bouillant à 92°-93° ;
- 2° 2 gr. d'un liquide bouillant à 93°-100° ;
- 3° 7 gr. d'un liquide bouillant à 100°-120°.

L'analyse montre que la portion 1 est le bromure d'amypropargyle, la portion 2 est un mélange de ce dernier avec l'alcool non modifié tandis que la portion 3 est le dérivé dibromé mélangé avec l'alcool.

Le bromure d'amypropargyle est un liquide incolore, jaunissant faiblement à la lumière. Il a une odeur plus forte et plus agréable que l'alcool générateur. Le rendement en bromure pur, par rapport à l'alcool mis en œuvre, est de 55 %.

Analyse :

sub. = 0,2345 ; BrAg = 0,2327 ;		
	calculé (C ⁸ H ¹³ Br)	trouvé
Br %	42,53	42,22

Ctes physiques :

Eb ₁₅ = 92°-93° ; n _D ¹⁶ = 1,4927 ; d ₄ ¹⁷ = 1,208 ;		
	calculée (C ⁸ H ¹³ Br)	trouvée
Rm	45,00	45,39

3. ETHÉRIFICATION DE L'ALCOOL HEXYLPROPARGYLIQUE

(BROMO-1 NONYNE-2 ; CH³(CH²)⁵C≡C-CH²Br)

50 gr. d'alcool hexylpropargylique, additionnés de 50 gr. d'éther et 1 gr. de pyridine, ont été traités par 50 gr. de tribromure de phosphore, en suivant le mode opératoire déjà décrit. Le produit de réaction, jeté sur l'eau glacée, nous a donné une solution étherée jaune. Cette solution, après être lavée successivement avec la solution saturée de bicarbonate de soude et

de l'eau pure, a été desséchée sur chlorure de calcium fondu, puis distillé. Nous avons obtenu, dans ces conditions, après plusieurs rectifications, 40 gr. d'un liquide bouillant à 112°-114° sous 9 mm et quelques grammes de portion supérieure. L'analyse montre que la portion 112°-114° est bien le bromure hexylpropargylique. Le rendement en bromure, par rapport à l'alcool mis en œuvre est de 55 %.

Analyse :

sub. = 0,3105 ; BrAg = 0,2861 ;

	calculée (C ⁹ H ¹⁵ Br)	trouvée
Br %	39,40	39,12

Ctes physiques :

Eb₉ = 112°-114° ; n_D¹⁷ = 1,4901 ; d₄¹⁷ = 1,185

	calculé (C ⁹ H ¹⁵ Br)	trouvé
Rm	49,61	49,60

4. ETHÉRIFICATION DE L'ALCOOL NONYLPROPARGYLIQUE

(BROMO-1 DODÉCYNE-2 ; CH³(CH²)⁸C≡C-CH²Br)

42 gr. d'alcool nonylpropargylique, dissous dans 45 gr. d'éther et additionnés de 2 gr. 5 de pyridine, ont été traités, en suivant le mode opératoire habituel, par 25 gr. de tribromure de phosphore. La solution étherée, obtenue, brune, a été lavée soigneusement,

d'abord, avec une solution saturée de bicarbonate de soude, puis, 6 fois avec de l'eau pure. Cette solution, desséchée sur chlorure de calcium, a été distillée sous 7 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Nous avons obtenu, dans ces conditions, 33 gr. d'un liquide bouillant à 131°-132° et quelques grammes de portion supérieure. L'analyse montre que la portion 131°-132° est bien le bromure nonypropargylique. Le rendement en bromure, par rapport à l'alcool mis en œuvre, est de 60 %.

Analyse :

sub. = 0,7401 ; BrAg = 0,5620 ;		
	calculé (C ¹⁹ H ²¹ Br)	trouvé
Br %	32,65	32,49

Ctes physiques :

Eb ₇ = 131°-132° ; n _D ²⁰ = 1,4828 ; d ₄ ¹⁷ = 1,093		
	calculée (C ¹⁹ H ²¹ Br)	trouvée
Rm	63,52	64,22

Remarque. — Un bon lavage de la solution étherée de nos bromures, surtout ceux à poids moléculaire élevé, est d'une importance capitale au point de vue rendement ; c'est ainsi que, dans une opération, où la solution n'a été lavée que deux fois, avant la distillation, le rendement en bromure n'a été que de 40 %. Le liquide à distiller noircit, avant que la température atteigne le point d'ébullition, tandis que dans l'expérience ci-dessus, le liquide garde sa teinte brune jusqu'à la fin de la distillation.

5. ETHÉRIFICATION DE L'ALCOOL PHÉNYLPROPARGYLIQUE

(BROMO-1 PHÉNYLPROPYNE-2 ; $C^6H^5-C \equiv C-CH^3Br$)

13 gr. d'alcool phénylpropargylique, additionnés de 10 gr. d'éther et d'un gr. de pyridine, ont été traités par 13 gr. (théorie 9 gr.) de tribromure de phosphore. Après décomposition dans l'eau et traitement habituel, y compris un lavage très soigné (6 fois avec de l'eau pure), nous avons obtenu 13 gr. d'un liquide, bouillant à 107° - 108° sous 6 mm, que l'analyse montre être le bromure de phénylpropargyle. Le rendement en bromure, par rapport à l'alcool mis en œuvre, est de 70 %.

C'est un corps jaunissant plus rapidement à l'air que ceux de la série aliphatique. Il est légèrement lacrymogène.

Analyse :

Sub. = 0,2535 ; BrAg = 0,2464 ;

	calculé (C^6H^3Br)	trouvé
Br %	41,00	41,35

Ctes physiques :

E_b = 107° - 108° ; $n_D^{19} = 1,625$; $d_4^{19} = 1,413$

	calculée (C^6H^3Br)	trouvée
Rm	46,32	48,82

Em = 2,5

Remarque. — Ce bromure se distingue de ceux de la série aliphatique par sa grande densité, par son fort indice et par une exaltation moléculaire assez élevée.

DEUXIÈME PARTIE

Etude des Corps Obtenus

CHAPITRE I

Etude des Alcools Primaires α -Acétyléniques

I. — PROPRIETES PHYSIQUES

1. Etat physique. — Les premiers termes, jusqu'à C^{12} , inclus, et peut-être C^{11} , sont liquides, et au-delà, solides. Les points d'ébullition et les points de fusion s'élèvent régulièrement avec le nombre des atomes de carbone. Voici un tableau de tous les alcools primaires α -acétyléniques connus avec leur point d'ébullition et leur point de fusion respectifs ; ceux qui sont marqués d'une (*) sont les alcools nouveaux que nous avons préparés, pour la première fois, au cours de ces recherches.

<i>Noms d'alcools</i>	<i>Eb.</i>	<i>F.</i>
Alcool :		
propargylique	$Eb_n = 114^{\circ}-115^{\circ}$	—
méthylpropargylique	$Eb_n = 138^{\circ}$	—
éthylpropargylique	$Eb_{54} = 81^{\circ}-82^{\circ}$	—
amylpropargylique	$Eb_{15} = 98^{\circ}-99^{\circ}$	—
hexylpropargylique .	$Et_{16} = 118^{\circ}-120^{\circ}$	—
nonylpropargylique (*)	—	$29^{\circ}-30^{\circ}$
décylpropargylique (*)	—	$34^{\circ}-35^{\circ}$
phénylpropargylique	$Eb_{16} = 137^{\circ}-138^{\circ}$	—

2. Solubilité. — Ils sont tous très solubles dans les dissolvants organiques : éther, benzène, alcool, etc. Le terme en C^2 , et certainement, ceux qui ont encore moins de carbone, sont solubles dans l'eau.

3. Saveur et odeur. — Les premiers termes jusqu'à C^1 ont nettement l'odeur acétylénique, les termes, en C^2 , C^3 , etc., ont une odeur douce, assez agréable, mais peu accentuée et les termes en C^{12} et C^{13} possèdent une odeur très persistante et pénétrante ; cette odeur n'est assez agréable qu'à une grande dilution.

4. Densité. — Tous les alcools primaires α -acétyléniques sont moins lourds que l'eau, sauf l'alcool phénylpropargylique et sans doute les analogues. Ces densités diminuent quand le poids moléculaire augmente.

<i>Nom d'alcool</i>	<i>densité</i>
Alcool propargylique	$d_{4}^{20} = 0,9715$ (Brühl)
Alcool méthylpropargylique	
Alcool éthylpropargylique .	$d_{4}^{19} = 0,910$

Alcool amypropargylique	$d_4^{17} = 0,884$
Alcool hexylpropargylique	$d_4^{17} = 0,875$
Alcool nonylpropargylique	
Alcool décylpropargylique	
Alcool phénylpropargylique	$d_4^{18} = 1,070$

5. Indice de réfraction. — Les indices des alcools que nous avons eu l'occasion de préparer, ont été déterminés avec le réfractomètre Pulfrich pour raie D de sodium. Ici encore, l'alcool phénylpropargylique se distingue de ceux de la série aliphatique, par un indice nettement plus fort.

<i>Nom d'alcool</i>	<i>indice</i>
Alcool propargylique	$n_D^{20} = 1,43064$ (Brühl)
Alcool méthylpropargylique	—
Alcool éthylpropargylique .	$n_D^{19} = 1,4535$
Alcool amypropargylique	$n_D^{17} = 1,4585$
Alcool hexylpropargylique	$n_D^{17} = 1,4558$
Alcool nonylpropargylique	—
Alcool phénylpropargylique	$n_D^{18} = 1,5873$

6. Réfraction moléculaire. — Ces réfractions moléculaires, calculées avec la formule de Lorentz et Lorenz,

$$R_m = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)d} \quad \text{où } M \text{ est la masse moléculaire}$$

du corps et d , sa densité, sont résumées dans le tableau suivant. On remarquera que celle des alcools aliphatiques est presque normale, les petits écarts constatés étant dûs aux erreurs expérimentales inévitables, tandis que l'alcool phénylpropargylique présente une exaltation moléculaire très nette.

<i>Nom d'alcool</i>	<i>Rm</i>		<i>Em</i>
	calculée	trouvée	
Alcool propargylique	—	—	—
Alcool méthylpropargylique	—	—	—
Alcool éthylpropargylique .	24,83	24,97	+0,14
Alcool amylpropargylique	38,69	38,95	+0,24
Alcool hexylpropargylique	43,25	43,50	+0,25
Alcool nonylpropargylique	—	—	—
Alcool décylpropargylique .	—	—	—
Alcool phénylpropargylique	39,97	41,42	1,45

II. — PROPRIETES CHIMIQUES

Nous n'avons fait que peu d'études dans ce sens, en raison de la rareté de nos produits.

1. Fonction alcoolique. — Nous l'avons étudiée au point de vue éthérification, au moyen du tribromure de phosphore et de l'acide bromhydrique bouillant à point fixe. Nous avons trouvé qu'avec le premier, l'éthérification se fait très bien, accompagnée quelques fois d'une fixation partielle d'acide bromhydrique (provenant de l'action de l'humidité de l'air sur le tribromure) sur la triple liaison. Avec l'acide bromhydrique, l'éthérification se fait à chaud et est toujours accompagnée d'une fixation d'une molécule d'acide bromhydrique sur la triple liaison (41 bis).

2. Etude de la triple liaison. — Nous l'avons étudiée au point de vue fixation du chlorure mercurique et du brome. Dans les deux cas, nous avons trouvé qu'il y a fixation d'une molécule de réactif, par molécule d'alcool. D'autre part, la fixation du chlorure mercurique est plus facile en solution aqueuse qu'en solution alcoolique ; dans ce dernier cas, la précipitation ne se fait qu'après plusieurs jours de contact.

3. Propriété réductrice. — Probablement à cause de leur constitution particulière, ces alcools présentent des propriétés réductrices très nettes. C'est ainsi qu'ils décolorent, immédiatement à chaud, une solution de permanganate de potassium en précipitant le bioxyde de manganèse et réduisent une solution de nitrate d'argent ammoniacal, avec production d'argent métallique.

(41 bis) Voir Première Partie, chapitre III, page

CHAPITRE II

Etude des Ethers bromhydriques des Alcools primaires α - acétyléniques.

I. — PROPRIETES PHYSIQUES

1. Etat physique. — Tous les éthers bromhydriques que nous avons préparés, allant jusqu'à C¹², sont liquides. Leur point d'ébullition est plus bas que celui d'alcool générateur. Seulement la différence est faible, de l'ordre de quelques degrés seulement. Cette différence va en diminuant, quand le poids moléculaire augmente. Dans le tableau suivant, nous donnons, en face du point d'ébullition de chaque alcool celui du bromure correspondant.

Nom du Bromure ; Eb. bromures ; Eb. alcools ;

Bromure :

de propargyle	Eb _n = 82° (Kirmann)	Eb _n = 114°-115°
d'éthylpropargyle	Eb ₇₅₄ = 147°-148°	Eb ₅₄ = 81°-82°
d'amylpropargyle .	Eb ₁₅ = 92°-93°	Eb ₁₅ = 98°-99°
d'hexylpropargyle .	Eb ₁₃ = 112°-113°	Eb ₁₆ = 118°-120°
de nonylpropargyle	Eb ₇ = 131°-132°	F = 29°-30°
de phénylpropargyle	Eb ₆ = 107°-108°	Eb ₁₆ = 137°-138°

2. Solubilité. — Ils sont tous solubles dans les solvants organiques, tels que : l'éther, le chloroforme,

le benzène, etc..., mais insolubles dans l'eau, même les premiers termes.

3. Saveur et odeur. — Par rapport à l'alcool générateur, le bromure a une odeur plus agréable et plus accentuée, surtout quand il est très dilué. L'odeur de ces bromures va en s'adoucissant, quand le poids moléculaire augmente. Le bromure en C^5 est fortement lacrymogène, tandis que les bromures en C^6 , C^9 , C^{12} , etc., ont une odeur plus agréable et n'irritent plus la muqueuse que par contact direct.

4. Densité. — Ils sont plus lourds que l'eau, mais le bromure de phénylpropargyle est particulièrement dense. Leur densité diminue quand le poids moléculaire augmente.

<i>Nom du Bromure</i>	<i>densité</i>
Bromure de propargyle	$d_4^{19}=1,579$ (Kirmann)
Bromure d'éthylpropargyle . . .	$d_4^{24}=1,373$
Bromure d'amylpropargyle . . .	$d_4^{17}=1,208$
Bromure d'hexylpropargyle . .	$d_4^{17}=1,185$
Bromure de nonylpropargyle .	$d_4^{17}=1,09$
Bromure de phénylpropargyle .	$d_4^{17}=1,413$

5. Indice de réfraction. — Par rapport à l'alcool générateur, le bromure a un indice plus fort. L'indice est d'autant plus petit que le poids moléculaire est plus grand. Ici encore, le bromure de phénylpropargyle se distingue par un indice très élevé, supérieur à celui du prisme du réfractomètre de Pulfrich dont nous disposons. Nous avons donc été obligés, pour le déterminer, d'employer un autre appareil, en l'occurrence, un réfractomètre de Féry dont la précision est moins grande.

<i>Nom du bromure</i>	<i>indice</i>
Bromure de propargyle	$n_D^{19}=1,4942$ (Kirmann)
Bromure d'éthylpropargyle . . .	$n_D^{24}=1,4983$
Bromure d'amylpropargyle . . .	$n_D^{16}=1,4927$
Bromure d'hexylpropargyle . . .	$n_D^{17}=1,4901$
Bromure de nonylpropargyle . .	$n_D^{20}=1,4828$
Bromure de phénylpropargyle	$n_D^{19}=1,625.$

6. Réfraction moléculaire. — Les bromures aliphatiques ont une réfraction moléculaire à peu près normale, tandis que le bromure phénylpropargylique présente une exaltation importante, presque double de celle de l'alcool.

<i>Nom du Bromure</i>	<i>Rm</i> <i>Em</i>		
	calculée	trouvée	
Bromure de propargyle	21,90	21,97	+0,07
Bromure d'éthylpropargyle . . .	31,20	31,24	+0,04
Bromure d'amylpropargyle . . .	45,00	45,39	+0,39
Bromure d'hexylpropargyle . . .	49,65	49,60	-0,05
Bromure de nonylpropargyle .	63,52	64,22	+0,70
Bromure de phénylpropargyle .	46,32	48,82	+2,50

7. Stabilité. — Tous ces bromures sont sensibles à la lumière, ils brunissent rapidement. Le bromure de phénylpropargyle est le plus sensible.

II. -- PROPRIETES CHIMIQUES

Nous pouvons classer cette étude en deux parties, se rapportant à la triple liaison, d'une part, et à l'atome de brome, d'autre part. Evidemment ce sont ces dernières qui sont les plus intéressantes pour nous.

1. PROPRIÉTÉS DE LA TRIPLE LIAISON

Nous nous sommes bornés à étudier les deux réactions suivantes :

A) Fixation du chlorure mercurique. — Le chlorure mercurique en solution alcoolique se fixe très lentement sur ces composés. Nous avons dû attendre plusieurs jours avant d'avoir une quantité de précipité assez importante pour en faire l'analyse. Au contraire, il se fixe facilement, quand il est en solution aqueuse à 5 % (1 à 2 heures suffisent). L'analyse montre que ces deux sortes de précipités sont les mêmes ; il y a toujours fixation d'une molécule de ce réactif par molécule de bromure.

Nous avons dosé le chlore par voie indirecte : d'abord la somme Cl+Br, puis en retranchant du chiffre ainsi obtenu, la quantité du brome, qui est connue, nous trouvons la quantité du Cl. L'analyse, faite sur le précipité donné par le bromure d'amylopropargyle, a donné le résultat suivant :

Analyse : Sub. = 0,1535 ; AgBr+AgCl = 0,1583 ;

AgBr à retrancher = 0,0628 ; AgCl = 0,0955

calculé (C³H³Br, HgCl²) trouvé

Cl % 15,44 15,42

B) Hydrogénation. — Ces expériences ont été effectuées, en prenant comme catalyseur, le Pd colloïdal, sur emploi d'amidon. Celui-ci a été préparé en suivant la méthode de Bourguel (42). Nous avons employé aussi son mode opératoire pour essayer de ne fixer qu'une molécule d'hydrogène par molécule de bromure. Nos études ont montré que cette hydrogénation est très pénible et ne se fait que très lentement. Cette grande difficulté d'hydrogénation est certainement due à l'atome de brome en α par rapport à la triple liaison, d'une part, et à la destruction ou modification du catalyseur, d'autre part. En effet, lors de notre essai sur le bromure de nonylpropargyle, non seulement nous n'avons jamais observé cette formation de pellicule de Pd, à la surface de séparation du liquide organique et de l'eau, comme l'indique Bourguel (43), mais nous avons trouvé encore que le brome est arraché à cette molécule et remplacé par un atome d'hydrogène pour former le dodécyne-2, ce qui prouve un comportement anormal du catalyseur et peut-être une destruction partielle de celui-ci.

a) *Préparation du catalyseur.* — Sur une solution d'empois, obtenue au moyen de 10 gr. d'amidon (nous l'avons préparé nous-même à partir du blé) et 500 cc. d'eau, nous avons versé 0 gr. 5 de chloropalladite de sodium, dissous préalablement dans un peu d'eau. Après agitation nous y avons ajouté 50 cc. d'une solution de potasse à 20 % pour neutraliser l'acide qui prend naissance, et 10 gr. d'hydrate d'hydrazine. La

(42) BOURGUEL, *Bull.* (1929), t. 45, p. 1072.

(43) BOURGUEL, *Bull.* (1929), t. 45, p. 1072.

solution noircit immédiatement. Nous avons dialysé cette solution jusqu'à ce que l'eau de dialyse ne précipite plus que très faiblement une solution de nitrate d'argent, résultat que nous avons atteint au bout de 7 jours, en changeant l'eau de dialyse deux fois par jour. Cette solution d'un beau noir, est transvasée dans un flacon d'un litre pour séparer le léger précipité formé sur le fond du dialyseur.

b, Hydrogénation du bromure de nonylpropargyle.

— Nous avons employé, pour cette hydrogénation, un flacon en pyrex de 500 cc. à deux tubulures dont l'une laisse passer un tube plongeant jusqu'au fond du flacon et servant à amener de l'hydrogène, et dont l'autre laisse passer un tube à robinet. Nous y avons introduit 150 cc. de solution colloïdale de catalyseur et 8 gr. de bromure de nonylpropargyle. Il tombe au fond sous forme de grosses gouttes. Nous avons fait le vide pour évacuer l'air du flacon, puis rétabli la pression normale, en introduisant de l'hydrogène. Nous avons alors fixé le flacon sur une machine à agiter et continué à faire passer de l'hydrogène pur. L'absorption a été rapide au commencement, puis, elle se ralentit brusquement. La vitesse d'absorption devient alors presque constante, mais faible : 60 cc. à l'heure. Au bout de trois heures, 200 cc. seulement d'hydrogène ont été absorbés, sur 730 cc. qu'il faudrait, théoriquement, pour une saturation à moitié de la triple liaison (fixation d'une seule molécule d'hydrogène sur la triple liaison) ; cependant la vitesse devient nulle. A ce moment-là, le colloïde se coagule, la teinte devient grise. Des flocons gris viennent nager à la surface en entraînant avec eux le bromu-

re. Nous avons transvasé le liquide dans une boue à brome, puis nous avons extrait plusieurs fois, le bromure, avec de l'éther. Après lavage et dessiccation, la solution éthérée obtenue a été distillée. Nous avons ainsi obtenu une première portion, pesant 0 gr. 5 environ, passant à 70°-80° sous 13 $\frac{m}{m}$ et une autre portion de 5 gr. environ, bouillant à 138°-140° sous la même pression. La première portion ne précipite pas le chlorure mercurique et ne fixe pas le brome, et fait important, l'essai à la flamme sur cuivre, ne décèle plus que très faiblement, la présence du brome. Tous ces faits, concordant avec le point d'ébullition, nous permettent d'affirmer (quoique l'analyse n'ait pas été faite, par suite de la faible quantité de matière dont nous disposons), que nous avons affaire à du *dodécane*, provenant de l'hydrogénation du dodécyne-2, engendré lui-même par le remplacement du brome par de l'hydrogène. La deuxième portion, bouillant à 138°-140° sous 13 $\frac{m}{m}$, possède un point d'ébullition à peu près semblable à celui du bromure de nonyl-propargyle mis en œuvre (136°-139°, sous 9 $\frac{m}{m}$). On a certainement ici, du fait que le produit précipite le chlorure mercurique et contient du brome, mais possède une odeur nettement différente de celle du bromure primitif, un mélange de ce bromure avec un peu de dérivé éthylénique.

2. ETUDE DE LA FONCTION ÉTHER BROMHYDRIQUE

Nos recherches ont porté sur l'action du *sodium*, l'action du *magnésium*, l'action des *magnésiens saturés* ou *acétyléniques* et enfin l'action des *dérivés sodés des carbures acétyléniques*.

A. — ACTION DU SODIUM

(SYNTHÈSE DES CARBURES γ -DIACÉTYLÉNIQUES ET γ -ÉNYNES)

Généralités. — L'action du sodium sur nos bromures est très intéressante, parce qu'elle nous a permis d'obtenir, à côté des carbures γ -diacétyléniques, d'autres carbures appartenant à la série des γ -énynes, corps encore inconnus.

Nous avons espéré, au commencement, que l'action du sodium sur ces bromures nous donnerait, par une simple réaction de Würtz, des carbures γ -diacétyléniques, dont le seul représentant est le dipropargyle ou diéthynyléthane. Mais contrairement à toutes prévisions, nous avons obtenu, lors de notre premier essai sur le bromure d'amylpropargyle, un liquide, auquel une série d'analyses très soignées attribuent la formule brute de $C^{10}H^{25}$, au lieu de $C^{10}H^{20}$, formule brute du diheptynyléthane que la réaction normale devrait donner. Ce résultat ne peut être interprété que par une hydrogénation partielle d'une des deux triples liaisons, de sorte que nous pouvons attribuer à ce corps la formule suivante :



L'existence de la triple liaison est démontrée par l'action du chlorure mercurique et celle de la double liaison, par l'ozonisation (voir plus loin).

Pour expliquer la formation du carbure γ -énynne, on peut émettre deux hypothèses : ou bien, comme l'a signalé Schlenk (44) dans le cas d'autres composés

(44) SCHLENK, *Ber d.che.g.* (1914), t. 47, p. 478.

non saturés, le *sodium se fixe* sur une des deux triples liaisons du diheptynyléthane pour donner :

$\text{CH}^1(\text{CH}^2)\text{CNa}=\text{CNa}-\text{CH}^3-\text{CH}^4-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}^5)\text{CH}^6$
qui par l'action de l'eau, donne l'heptynylheptènyl-
éthane ; ou bien nous avons simplement une *hydro-*
génation partielle du diheptynyléthane, au moment
de décomposition du produit de réaction dans l'eau,
cette dernière, en réagissant sur l'excès de sodium
employé, donnant l'hydrogène nécessaire.

Pour vérifier la première hypothèse, nous avons
fait réagir l'anhydride carbonique sur le produit de
réaction du sodium. Nous avons répété plusieurs fois
l'expérience, mais nous n'avons jamais pu isoler
l'acide, $\text{C}^1\text{H}^2\text{C}(\text{COOH})=\text{C}(\text{COOH})-\text{CH}^3-\text{CH}^4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}^5\text{H}^6$,
qui devrait se former, comme l'a montré Schlenk (45)
dans des expériences semblables, s'il y avait réel-
lement une addition du sodium. Alors, il n'y a plus
que la deuxième hypothèse qui reste vraisemblable ;
effectivement, dans une autre expérience, où nous
avons employé un défaut de sodium et où la produc-
tion d'hydrogène est impossible, nous avons simple-
ment obtenu le même produit que celui donné par
l'action du magnésium sur le même bromure. Mais
par suite de l'insuffisance de matière, nous n'avons
pas pu vérifier si cette hydrogénation par le sodium,
se porterait uniquement sur une seule triple liaison
ou sur les deux si l'on employait un excès de sodium.
Nous nous proposons de reprendre ces expériences
plus tard.

(45) SCHLENK, *Ber d. chem. Ges.* (1913), t. 47, p. 478 ; (1914), t. 46, p. 2840

a) *Action du sodium sur le bromure d'amypropargyle*

Heptynylheptényléthane ; Hexadécène-10-6)



Pour faciliter l'attaque du sodium par les bromures, nous l'avons utilisé à l'état des grains extrêmement fins, préparés de la façon suivante (46) : On met la quantité voulue du sodium, fraîchement découpée, dans un ballon de 300 cc., à col court, en pyrex, contenant 150 cc. environ de xylène anhydre. Après avoir adapté un réfrigérant ascendant bien sec, nous portons le xylène vers 100°. Le sodium fond et reste à l'état de globules brillants dans le ballon. On enlève alors le réfrigérant ascendant, on bouche solidement le ballon avec un bon bouchon et après l'avoir bien enveloppé dans plusieurs torchons secs, on agite aussi vigoureusement que possible, à la main, pendant une minute. On obtient alors le sodium à l'état d'autant plus fin que l'agitation a été plus vive. On laisse refroidir le xylène jusque vers 25°-30°, on le décante rapidement, on ajoute de l'éther anhydre, et lave deux fois à l'éther pour le débarrasser de toute trace de xylène. C'est sur le sodium ainsi préparé que nous avons fait réagir nos bromures.

Première expérience. — Dans un ballon de 300 cc., contenant 2 gr. 5 de sodium en grains et surmonté d'un réfrigérant ascendant dont l'ouverture est bou-

(46) BRÜHL, *Ber. d.che.g.* (1912), t. 35, p. 3516.

chée avec un tube de CaCl_2 , nous avons introduit 150 cc. d'éther anhydre pour couvrir le sodium, puis nous y avons ajouté 15 gr. de bromure d'amylpropargyle ; nous avons porté le ballon au bain-marie. La réaction se fait assez facilement. Le sodium est attaqué, les grains se couvrent d'une couche bleue qui, en se détachant, colore la solution de la même couleur. Cette teinte s'accroît avec le chauffage, pour devenir finalement d'une très belle teinte bleu-foncé. Nous avons maintenu cette température d'ébullition de l'éther pendant 4 heures. Le peu de sodium restant est devenu bleu-noir. Nous avons laissé refroidir jusqu'à ce que les grains de sodium soient tombés au fond du ballon. La solution étherée est alors légèrement verdâtre. Nous avons essayé de filtrer ces grains à travers du coton de verre, mais sans grand résultat, par suite de la finesse des grains. Le filtrat est recueilli dans l'eau. La solution ainsi obtenue est incolore ; elle est soigneusement lavée, successivement avec une solution diluée d'acide sulfurique et de bicarbonate de soude, puis de l'eau pure ; finalement, après l'avoir desséchée sur chlorure de calcium, elle est distillée d'abord à la pression ordinaire, au bain-marie, pour chasser l'éther, puis sous le vide. Nous avons obtenu les portions suivantes :

1° 0 gr. 5 environ de tête bouillant à 95° - 115° , sous 15 mm ;

2° 5 gr. 5 environ d'un liquide bouillant à 155° - 156° , sous 15 mm ;

3° 3 gr. environ d'un liquide bouillant à 156° - 205° , sous la même pression et brunissant rapidement.

L'analyse montre que la portion 2 est constituée par de l'heptynylheptényléthane.

Analyse :

Sub. = 0,3470 ; CO² = 1,1078 ; H²O = 0,3947 ;

	calculé (C ¹⁸ H ²⁶)	trouvé
C %	87,27	86,84
H %	12,74	12,64

Ctes. prysiques :

Eb ₁₅	= 155°-156° ; n _D ¹⁵ = 1,4693 ; d ₄ ¹⁵ = 0,831	
	calculée	trouvée
Rm	73,55	73,78

Deuxième expérience. — Pour déterminer si le produit bleu foncé n'était pas le produit d'addition du sodium sur la triple liaison de notre carbure, nous avons attaqué 5 gr. de sodium (excès) en grains, par 15 gr. de bromure d'amylpropargyle, en suivant exactement le même mode opératoire que dans la première expérience. Sur le liquide bleu obtenu, nous avons fait passer un courant très lent de gaz carbonique et sec. L'absorption n'a pas lieu, ou du moins très lentement, car sur les 5 litres de gaz que nous avons fait circuler et qui dépassent la quantité théorique (1,2 litre, quantité calculée en supposant que 15 gr. de bromure donnent 5 gr. 5 de diheptynyléthane, comme dans la première expérience), nous en avons récupéré 4 l. 750. La coloration ne change pas. Nous avons décomposé le produit dans l'eau, en séparant autant que possible le précipité solide d'avec la solution étherée. Cette dernière, traitée de la même manière que dans la première expérience, nous a don-

né 4 gr. d'un liquide possédant les mêmes constantes que le premier. Le corps solide, dissous dans l'eau, est acidifié fortement. Nous espérons que si, réellement, il y avait de l'acide formé, il précipiterait ; mais nous n'avons observé qu'un louche très faible qui se dissout dans la potasse. D'après cette expérience, nous sommes autorisés à conclure que, si ce louche est dû à l'acide formé, celui-ci est en quantité très faible ; autrement dit, le précipité n'est pas le complexe d'addition, il est constitué, vraisemblablement par du bromure de sodium anhydre, colloïdal, formé dans la réaction, conformément à l'opinion de Schlenk (47).

b) Action du sodium

sur le bromure de nonylpropargyle.

(Diundécynyléthane ; Tétracosadyne-10-14)



Nous avons fait réagir, dans le cas présent, un défaut de sodium par rapport au bromure employé, de façon à éviter toute hydrogénation au moment de la décomposition par l'eau. Nous avons obtenu, par action de 13 gr. de bromure de nonylpropargyle, sur 1 gr. (théorie 1 gr. 2) de sodium pulvérisé, une solution étherée bleu-vert. La décomposition dans l'eau nous a donné 5 gr. d'un corps solide, qui, cristallisé deux fois dans un mélange d'éther et d'alcool, fond à 38°-38°5. L'analyse montre qu'il est bien le diundé-

(47) SCHLEUK, *Loc. cit.*

cynyléthane. D'autre part, quand on le mélange avec le corps obtenu par l'action du magnésium sur le même bromure, réaction qui donne bien le diundécynyléthane (voir plus loin), son point de fusion ne change pas. Le rendement en diundécynyléthane, par rapport au bromure mis en œuvre, est de 57 %.

Analyse :

Sub. = 0,3595 ; CO ² = 1,1475 ; H ² O = 0,4060 ;		
	calculé (C ¹⁰ H ¹⁸)	trouvé
C %	87,27	87,05
H %	12,73	12,55

Ctes physiques : F. = 38°5-39°

c) *Action du sodium*
sur le bromure de phénylpropargyle
 (Essai d'obtention de diphénéthylnylthane)
 (C⁶H⁵-C≡C-CH²CH²-C≡C-C⁶H⁵)

0 gr. 5 de sodium ont été traités par 4 gr. 5 de bromure de phénylpropargyle, au sein de 100 cc. d'éther anhydre. L'attaque commence facilement avec un léger chauffage. Nous avons maintenu le chauffage à la température d'ébullition de l'éther pendant 10 heures. La solution est colorée en jaune au commencement et vire ensuite légèrement au vert. Malheureusement n'ayant pas pu décomposer de suite le produit de la réaction, nous n'avons retrouvé après cette opération, effectuée seulement 5 jours après la réaction, qu'une résine ambrée, transparente, extrêmement visqueuse, dont il a été impossible de rien retirer.

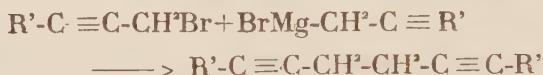
B. — ACTION DU MAGNÉSIIUM
(SYNTHÈSE DES CARBURES γ -DIACÉTYLÉNIQUES)

Généralités. — La réaction du magnésien sur nos bromures alcoylpropargyliques, en présence de l'éther anhydre, devrait conduire normalement au magnésien correspondant. Mais il était à prévoir, par analogie avec les magnésiens allyliques, que ces composés seraient extrêmement actifs et par conséquent, très difficiles à saisir à l'état libre. Pour arriver à les utiliser dans les voies fécondes, tracées par leurs aînés, deux moyens se présentaient à nous : ou bien employer l'ancien procédé de Saytzeff, pour les organozinciques, appliqué d'abord par Ph. Barbier aux magnésiens, c'est-à-dire faire réagir le magnésium sur le bromure organique, en présence du réactif antagoniste, ou bien essayer d'appliquer la méthode qui a permis à Gilman (48) de préparer le bromure d'allylmagnésium, c'est-à-dire opérer en solution très diluée, avec du magnésium très divisé et sous forte agitation, de façon que le bromure introduit, peu à peu, soit transformé instantanément en magnésien, sans avoir le temps de réagir sur le magnésien déjà formé.

Malheureusement la mobilité de l'halogène dans les bromures alcoylpropargyliques est tellement grande que quel que soit le procédé employé, c'est toujours le bromure acétylénique qui réagit sur son magnésien, conduisant ainsi uniquement à la duplication du radical, c'est-à-dire, à un procédé de synthèse,

(48) GILMAN ET M.-C. GLUMPHY, *Bull.* (1928), t. 43, p. 1322.

excellent d'ailleurs, des γ -diynes. Ainsi, si ces essais constituent un échec au point de vue de la préparation du magnésien libre, ils nous ont permis cependant de mettre au point une méthode générale de préparation des carbures γ -diacétyléniques. La réaction chimique est exprimée par l'équation suivante :

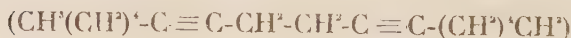


Le rendement en carbure est de l'ordre de 50 à 60 %, par rapport au bromure mis en œuvre.

La constitution de nos carbures a été déterminée au moyen de l'ozone. Nous avons fait nos expériences sur le diheptynylthane. Nous avons trouvé, comme produits de décomposition de l'ozonide formé, les acides hexanoïque et succinique.

L'action du magnésium sur le bromure de phénylpropargyle nous a montré que le magnésien formé est moins actif que celui de la série aliphatique, la duplication de la molécule n'étant pas immédiate. Nous avons préparé, par cette réaction, les corps suivants : Diheptynylthane, dioctynythane et diundécynythane.

*a) Action du magnésium
sur le bromure d'amypropargyle
(Diheptynylthane ; Hexadécadiyne-6-10)*



Dans un appareil classique pour la préparation du magnésien ordinaire, nous avons mis 2 gr. de magné-

sium et 30 gr. d'éther anhydre, puis nous y avons laissé tomber un peu de bromure d'amypropargylé contenu dans une boule à brome. Un chauffage d'une demi-heure, au bain-marie, à la température d'ébullition de l'éther, a été nécessaire pour amorcer la réaction qui s'amorce par l'apparition d'un louche blanc. Alors nous avons ajouté, goutte à goutte, le reste des 16 gr. de bromure d'amypropargyle. L'attaque du magnésium continue sans chauffage. Le contenu du ballon se jaunit et se sépare en deux couches, la couche inférieure est constituée par une solution saturée d'éthérate de bromure de magnésium dans l'éther. Comme le magnésium restant est plongé dans cette solution, son attaque par le bromure est empêchée. Pour y remédier, nous avons dû agiter continuellement avec la main. Malgré cette précaution, la réaction n'a pas été complète après 5 heures de chauffage. La décomposition par l'eau glacée sulfurique nous a donné une solution jaune, qui est neutralisée, puis lavée avec de l'eau pure plusieurs fois, et desséchée sur CaCl_2 . La distillation sous 10 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ a donné :

- 1° 2 gr. de bromure inaltéré ;
- 2° 4 gr. d'un liquide bouillant à 157°-158° ;
- 3° 2-3 gr. de résine noire indistillable.

L'analyse et l'ozonisation (celle-ci sera étudiée plus loin) montrent que la portion 2 est constituée par du diheptynyléthane. Plusieurs essais nous ont donné un rendement moyen de 45-50 % en carbure, par rapport au brome disparu.

Analyse :

Sub. = 0,2594 ; CO' = 0,8384 ; H'O = 0,2732 ;

	calculé (C ¹² H ¹⁶)	trouvé
C %	88,07	88,15
H %	11,93	11,70

Ctes. physiques :

Eb₁₀ = 157°-158° ; n_D²² = 1,4686 ; d₄¹⁷ = 0,846 ;

	calculée (C ¹² H ¹⁶)	trouvée
Rm	72,08	72,04

b) Action simultanée de la méthyléthylcétone et du bromure d'amylpropargyle sur le magnésium. (Essai d'obtention du méthyléthyl β-octynyl carbinol)



Première expérience. — Réaction sans amorcement préalable :

Dans un appareil classique de préparation des magnésiens, contenant 2 gr. de magnésium et 30 gr. d'éther anhydre, nous avons ajouté, goutte à goutte, un mélange de 16 gr. de bromure d'amylpropargyle et 6 gr. de méthyléthylcétone. Mais malgré l'emploi de catalyseurs, tels que l'iode, le bromure d'éthylmagnésium, etc., et un chauffage de 6 heures, au bain-marie, à la température d'ébullition de l'éther, le magnésium n'a pas été attaqué.

Deuxième expérience. — Réaction avec amorcement préalable :

Cette expérience a été faite dans le même appareil et en employant la même quantité de réactif que la

première fois. Seulement avant d'introduire le mélange de cétone et du bromure, nous avons ajouté sur le magnésium un peu de bromure pur pour amorcer la réaction. Nous avons constaté, dans ces conditions, que l'addition du mélange cétone-bromure entretient la réaction amorcée. Seulement au lieu de la réaction entre la cétone et le magnésien, c'est uniquement le bromure en excès qui réagit sur le magnésien formé, tout comme si la cétone était absente. Autrement dit, la vitesse de réaction du bromure sur le magnésien est beaucoup plus grande que celle de la cétone. Le contenu du ballon se sépare en deux couches comme précédemment. La décomposition dans l'eau nous a donné 8 gr. de bromure non modifié, 2 gr. de diheptynylthane et 4 à 5 gr. de cétone n'ayant pas réagi, non plus.

NOTA. — Il est curieux de constater que la cétone employée empêche non seulement la formation du magnésien dans la première expérience, mais gêne aussi la duplication du bromure, puisque dans la deuxième expérience, nous n'avons obtenu que 2 gr. 5 de diheptynylthane, au lieu de 4 gr. 5, obtenus dans une autre expérience, conduite dans des conditions semblables, mais en absence de cette cétone.

*c) Action du magnésium
sur le bromure d'hexylpropargyle
(Dioclynylthane, ou Octadécadiyne-7-11)*



En conduisant l'expérience tout à fait de la même manière que pour l'obtention du diheptynylthane,

nous avons fait réagir 15 gr. de bromure d'hexylpropargyle sur 2 gr. 4 de magnésium, couverts de 50 gr. d'éther anhydre. La réaction a dû être amorcée par un petit cristal d'iode et un chauffage à la température d'ébullition de l'éther, pendant une heure. Le contenu du ballon se sépare en deux couches. La décomposition dans l'eau, suivie des traitements habituels, lavage, séchage et distillation, nous a donné 5 gr. 5 d'un liquide bouillant à 167°-168°, sous 7 $\frac{m}{m}$, que l'analyse montre être le dioctynyléthane cherché. Le rendement en carbure, par rapport au bromure mis en œuvre, est de 60 %.

Analyse :

Sub. = 0,1900 ; CO² = 0,6142 ; H²O = 0,2110 ;

	calculé (C ¹⁸ H ³⁰)	trouvé
C %	87,81	88,28
H %	12,19	12,34

Ctes. physiques :

Eb₇ = 167°-168° ; n_D¹⁹ = 1,4698 ; d₄¹⁹ = 0,84 ;

	calculée (C ¹⁸ H ³⁰)	trouvée
Rm	81,37	81,48

d) *Action de l'anhydride carbonique et du bromure d'hexylpropargyle sur le magnésium*
(Essai d'obtention de l'acide octynylcarbonique)



Dans un ballon de 300 cc., en pyrex, à deux tubulures latérales, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome et d'un tube de verre plongeant jus-

qu'au fond du ballon, nous avons mis 1 gr. 2 de magnésium que nous avons couvert de 35 gr. d'éther anhydre ; après avoir porté l'éther à l'ébullition, nous avons fait arriver un courant lent de gaz carbonique pur et sec, en même temps que nous laissons tomber 10 gr. de bromure d'hexylpropargyle, contenu dans une boule à brome. Au bout d'une heure et demie de chauffage, à la température de l'ébullition, l'attaque du magnésium commence. On constate presque immédiatement une séparation en deux couches. Nous avons continué le passage de ce gaz jusqu'à ce que 10 litres aient passé, quantité 10 fois nécessaire pour transformer tout le magnésien en acide. La décomposition du produit de réaction nous a donné, après plusieurs lavages avec le bicarbonate de soude et le séchage sur CaCl_2 , d'une part, une solution éthérée qui, distillée, nous a donné 3 gr. 5 environ d'un liquide, identifié comme étant du dioctynyléthane, et d'autre part une solution aqueuse (mélange de l'eau de lavage et de l'eau de décomposition) qui, par addition d'acide, ne laisse déposer aucun corps, ni solide ni liquide. Donc ici encore, comme dans le cas du bromure d'amylpropargyle, la présence du gaz carbonique n'influence en rien la marche de la réaction de duplication de la molécule du bromure.

*e) Action du magnésium
sur le bromure de nonylpropargyle
(Diundécynyléthane, ou tétracosadiyne-10-14)
 $(\text{CH}^3(\text{CH}^2)^8\text{-C}\equiv\text{CH}^2\text{-CH}^2\text{-C}\equiv\text{C-(CH}^2)^8\text{CH}^3)$*

Nous avons fait réagir 10 gr. de bromure de nonylpropargyle sur 1 gr. de magnésium, en présence de

10 gr. d'éther anhydre. La réaction s'amorce plus difficilement et un chauffage d'une heure et demie a été nécessaire pour obtenir le trouble caractéristique de la formation du magnésien. Le contenu du ballon se sépare immédiatement en deux couches. Nous avons maintenu la température à 35° pendant 6 heures. Après la décomposition, nous avons dosé l'ion Br dans l'eau de décomposition et nous avons trouvé qu'il y a 75 % de bromure qui a réagi. La solution étherée, débarrassée de la plus grande partie de l'éther, abandonne des cristaux, par l'addition d'alcool. Ces cristaux, recristallisés dans un mélange d'éther et d'alcool, fondent à 38°5-39°. L'analyse montre qu'il s'agit bien du diundécynyléthane cherché.

Analyse :

Sub. = 0,3465 ; CO' = 1,1077 ; H'O = 0,3945 ;

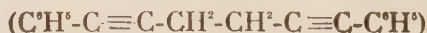
	calculé (C ²¹ H ⁴²)	trouvé
C %	87,27	87 19
H %	12,73	12,65

Ctes. physiques : F. = 38°5-39°.

f) Action du magnésium

sur le bromure de phénylpropargyle

(Essai d'obtention du diphénéthynyléthane)



Dans un appareil classique pour la préparation du magnésien ordinaire, nous avons mis 1 gr. de magnésium et 20 gr. d'éther anhydre, puis nous avons laissé tomber un peu de bromure de phénylpropargyle. La réaction s'amorce après une heure et demie de chauffage, même en l'absence de catalyseur. Nous avons alors ajouté, goutte à goutte, le reste des 8 gr. de bro-

mure de phénylpropargyle ; l'attaque du magnésium continue normalement, l'éther reste en ébullition. Mais contrairement aux autres expériences faites dans la série aliphatique, le liquide du ballon ne se sépare pas en deux couches. Seulement la réaction se ralentit, après l'addition de la moitié environ du bromure ; le magnésium reste alors au fond du ballon sans qu'il y ait attaque apparente, même après un chauffage de 4 heures. Le liquide, toujours en une seule phase, est jaune. Cette expérience a été faite en même temps que celle du sodium sur le même bromure, le même incident nous a empêché de traiter ce produit aussitôt. Après notre absence de 5 jours, la décomposition et le traitement habituel, ne nous ont plus donné qu'une résine ambrée, transparente et très visqueuse, semblable à celle obtenue par l'action du sodium sur le même bromure. Pourtant le dosage du brome dans l'eau de décomposition montre qu'il y a au moins 45 % du bromure qui a réagi ; nous pouvons donc bien dire que l'action du magnésium et du sodium sur le bromure de phénylpropargyle donnent bien la réaction normale de duplication de la molécule et c'est probablement par suite de ce séjour trop prolongé du carbure formé sur les réactifs que nous n'avons pu obtenir le diphénéthynyléthane cherché. Manquant de matière première, nous n'avons pas pu reprendre ces expériences. Mais d'après les résultats obtenus plus loin dans nos tentatives de synthèse d'hydrocarbures β -diacétyléniques aromatiques, il est permis de penser que le noyau aromatique augmente fortement, pour tous ces corps, la tendance de polymérisation.

C. — ACTION DES ORGANOMAGNÉSIENS
SUR LES BROMURES ALCOYLPROPARGYLIQUES

Nous avons étudié ces réactions, seulement au point de vue de la soudure du radical du magnésien et du radical propargylique pour obtenir les carbures mono- ou diacétyléniques disubstitués.



Nos expériences nous montrent que nous devons distinguer deux cas : les magnésiens aliphatiques saturés et les magnésiens acétyléniques, par suite de la différence de comportement de ces deux groupes de corps, vis-à-vis de nos bromures. Pour les premiers, la soudure des deux radicaux se fait facilement, tandis que pour les seconds, elle ne se fait pas, même à 110°.

a) Action des magnésiens aliphatiques saturés.

Généralités. — Ces études nous ont permis de mettre au point une nouvelle méthode de préparation des carbures monoacétyléniques disubstitués, ayant la triple liaison en une position déterminée dans l'intérieur de la molécule. En effet, pour la préparation de ces carbures, la méthode qui consiste à enlever deux molécules d'acide halogéné, pour créer la triple liaison, est peu sûre, par suite de l'action isomérisante des réactifs employés dans ce genre d'opérations, tels que la potasse alcoolique et l'amidure de sodium. Seules les méthodes synthétiques sont recommandables. Parmi ces méthodes, celle de Bourguel

(49) et celle de Truchet (50) sont les seules actuellement connues. La première consiste à traiter le dérivé sodé d'un carbure acétylénique par le sulfate de l'alcoyle qu'on désire souder au radical acétylénique ; la seconde, basée sur le même principe que la première, remplace le sulfate par le phénylsulfonate.



Mais la possibilité d'application de ces deux méthodes dépend de la facilité de préparation, ou du sulfate ou du phénylsulfonate de l'alcoyle à souder ; leur champ d'action est limité. La nôtre, utilisant le magnésien de cet alcoyle, qui est toujours plus facile à préparer, a le grand avantage d'être beaucoup plus générale.

a) *Action du bromure d'éthylmagnésium
sur le bromure d'amypropargyle
(Propylamylacétylène, ou décène-4)
(CH'(CH'')³-C ≡ C-(CH'')'CH')*

Sur 1/24 mol. de bromure d'éthylmagnésium, nous avons ajouté, lentement, 8 gr. de bromure d'amypropargyle à chaud. Une réaction se déclare immédiatement et la quantité de chaleur dégagée suffit à maintenir l'éther en ébullition. Le contenu du ballon se sépare en deux couches. Nous avons chauffé une heure, à l'ébullition de l'éther, pour achever la réaction.

(49) BOURGUEL, *Thèse*, Paris (1925).
(50) TRUCHET, *Thèse*, Paris (1931).

La décomposition dans l'eau donne une solution éthérée que nous avons lavée, séchée et distillée d'abord au bain-marie, à la pression ordinaire, pour chasser l'éther, puis sous le vide. Nous avons obtenu 4 gr. d'un liquide, passant à 67°-68° sous 14 $\frac{m}{m}$, et 1 gr. 5 environ d'un liquide passant de 68° à 150° (la grande partie passant vers 150°). L'analyse montre que la portion, 67°-68°, est bien le propylamylacétylène cherché, tandis que l'autre portion bouillant plus haut, ne contenant aucune trace de brome et précipitant le chlorure mercurique, est un mélange du propylamylacétylène et du diheptynyléthane, ce dernier provenant de l'action de la faible quantité de magnésium employé en excès, dans la préparation du bromure d'éthylmagnésium, sur le bromure d'amylpropargyle.

Le rendement en propylamylacétylène, par rapport au bromure mis en œuvre, est de 67 %. Mais si on tient compte du diheptynyléthane obtenu, produit de duplication du bromure d'amylpropargyle, on voit que la réaction donnerait un rendement presque théorique en carbure, si on avait eu soin d'enlever toute trace de magnésium dans le magnésien employé.

Analyse :

Sub. = 0,2210 ; CO² = 0,7025 ; H²O = 0,2561 ;

	calculé (C ¹⁰ H ¹⁶)	trouvé
C %	86,96	86,70
H %	13,04	12,87

Ctes. physiques :

Eb₄ = 67°-68° ; n_D¹⁷ = 1,4471 ; d₄¹⁷ = 0,785

	calculée	trouvée
Rm	46,33	46,90

b) Action des magnésiens acétyléniques

Généralités. — Cette étude a été faite en vue de la synthèse des carbures β -diacétyléniques :



en effet, ce sont des corps à peu près inconnus, le seul représentant de cette série étant le diphénéthynylméthane, préparé par Grignard et Lapeyre (51).

Ils le préparaient par l'action d'iodure de méthylène sur le bromure de phénéthynylmagnésium. Mais le rendement est très mauvais, de l'ordre de 8 % environ ; aussi n'ont-ils pas pu étudier les propriétés très intéressantes de ces corps. Ayant pu préparer, avec un rendement satisfaisant, nos bromures à partir des alcools primaires α -acétyléniques, nous avons pensé que l'action de ces corps sur les magnésiens acétyléniques nous donnerait facilement des carbures β -diacétyléniques, suivant l'équation :



ce qui nous permettrait d'étudier avec plus de détails l'action des différents agents chimiques. Par exemple, une oxydation ménagée pourrait nous donner les cétones diacétyléniques que nous avons essayé de préparer en vain. De plus, par suite de la très grande mobilité que possèdent certainement les deux atomes d'hydrogène centraux, encadrés par les deux triples liaisons, nous pouvons, sans doute, appliquer toutes les réactions connues applicables aux hydrogènes méthéniques mobiles. Pour réaliser cette soudure, nous

(50) LAPEYRE, *Thèse*, Lyon (1930).

avons opéré successivement, à la température d'ébullition de l'éther, du benzène et du toluène ; mais dans aucun de ces cas, la réaction n'a lieu. Ensuite, nous avons voulu compenser l'insuffisance de la température, par une prolongation du temps de chauffage. Mais ici encore, la modification n'a donné aucun résultat positif, un chauffage de 22 heures, à une température de l'ébullition de l'éther n'ayant pas pu déclencher la réaction.

*α) Action du bromure d'amylpropargyle
sur le bromure d'heptynylmagnésium
(Essai d'obtention du diheptynylméthane)*
 $(\text{CH}^3(\text{CH}^2)^4\text{-C}\equiv\text{C-CH}^2\text{-C}\equiv\text{C-(CH}^2)^4\text{CH}^3)$

Premier essai. — Dans un appareil à magnésien ordinaire, nous avons préparé, d'abord, 1/24 molécule de bromure d'heptynylmagnésium, en milieu étheré. Nous avons ajouté, goutte à goutte, au début, puis, en absence de toute réaction, en une seule fois, 8 gr. de bromure d'amylpropargyle. Nous avons chauffé à la température d'ébullition de l'éther, pendant 8 heures. On n'a constaté aucune réaction apparente, ni une séparation en deux couches du milieu réactionnel. La décomposition dans l'eau glacée donne beaucoup de magnésie. La solution étherée obtenue, après traitement habituel, a été distillée ; nous avons récupéré presque entièrement le bromure propargylique : 7 gr. 5 au lieu de 8 gr.

Deuxième essai. — Après avoir ajouté la même quantité de bromure d'amylpropargyle sur la même

quantité de bromure d'heptynylmagnésium que dans le premier essai, nous avons introduit 40 gr. de benzène anhydre et distillé une partie de l'éther jusqu'à ce que la température ait atteint 70° environ. Nous avons maintenu cette température pendant 6 heures, puis nous avons décomposé dans l'eau le produit de la réaction. Le résultat est encore le même que dans le premier essai, le bromure employé a été presque entièrement récupéré, sans que nous ayons trouvé le produit cherché.

Troisième essai. — Cette expérience a été faite tout à fait dans les mêmes conditions que dans le deuxième essai, seulement, nous avons remplacé l'éther distillé par du xylène, au lieu du benzène. Le magnésien précipite alors en une masse pulvérulente, blanche, qu'un chauffage à 110° (température dans l'intérieur du ballon), pendant 6 heures n'a pas réussi à faire disparaître. Le bromure employé a été récupéré, comme dans les deux premiers essais.

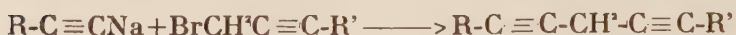
CONCLUSION. — D'après les trois expériences ci-dessus, nous pouvons dire que les bromures du type : $R-C\equiv C-CH_2Br$, ne réagissent pas sur les magnésiens acétyléniques, même à une température de 110°.

D. — ACTION DU DÉRIVÉ SODÉ DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES

(SYNTHÈSE DES CARBURES β -DIACÉTYLÉNIQUES)

Généralités. — Devant l'échec de ces essais sur les magnésiens acétyléniques, nous avons pensé que si

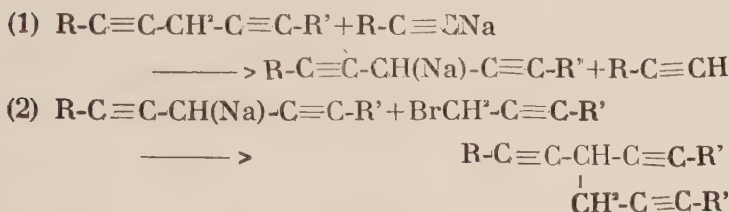
nous remplaçons le dérivé magnésien du carbure acétylénique par son dérivé sodé, qui a certainement une réactivité plus grande, nous arriverions, peut-être, à obtenir la réaction de soudure désirée et nous obtiendrions enfin les carbures β -diacétyléniques, suivant l'équation :



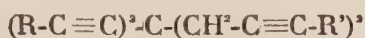
Quelques essais nous ont montré que la température d'ébullition de l'éther n'est pas suffisante pour provoquer la soudure des deux molécules et nous avons dû opérer à une température de 140°-150°, température du bain chauffant, avec un temps de chauffage de 5 à 10 heures. Le dosage du brome, dans l'eau de décomposition, montre qu'il y a alors 85 à 90 % du bromure qui est entré en réaction. Nous avons pu ainsi préparer quelques carbures β -diacétyléniques de la série aliphatique : le diheptynylméthane, le dioctynylnméthane, l'heptynyloctynylnméthane et diundécynulméthane.

Le rendement en ces carbures, par rapport au bromure mis en œuvre, a toujours été faible, ne dépassant jamais 20 %. Ce faible rendement est dû, en grande partie, à la résinification, aussi bien au cours de la préparation qu'au cours de leur distillation. Mais à côté de cette cause principale, nous pouvons croire qu'il y en a encore une autre : Le carbure β -diacétylénique formé, possédant deux atomes d'hydrogènes centraux très mobiles, par suite des deux triples liaisons qui les encadrent, réagit sur le dérivé sodé du carbure acétylénique suivant la réaction (1) ; puis ce dérivé sodé réagit, à son tour, sur le bromure

présent pour donner naissance à un carbure triacétylénique, suivant l'équation (2)



Et rien n'empêche, théoriquement, que la réaction aille plus loin et donne, par un processus semblable, des carbures tétraacétyléniques.



La grande fragilité de ces carbures augmente évidemment leur résinification, d'où l'abaissement considérable du rendement. Cette façon de voir est confirmée par les expériences de Lespieau (52). En effet, cet auteur, en étudiant l'action du bromure d'allyle sur le dérivé monosodé de l'acétylène, dans l'ammoniac liquide, a constaté la formation d'un carbure C^9H^{10} , qui se serait produit, pense-t-il, par l'action du bromure d'allyle sur le dérivé sodé de l'allylacétylène, produit de réaction normale. Au cours de nos préparations des carbures β -diacétyléniques, nous avons constaté, nous-même, la formation de produits solides que nous soupçonnons d'être les dérivés tri ou tétraacétyléniques des types cités plus haut. C'est ainsi qu'en préparant le dioctynylméthane, nous avons constaté la présence de fines aiguilles cristallines dans les résines résiduelles ; mais par suite de l'abondan-

(52) LESPIEAU ET JOURNAUD, *Bull.* (1931), t. 49, p. 423,

ce de ces résines, nous n'avons pas pu les isoler convenablement. Il en a été de même dans la préparation de diundécynylméthane, au cours de laquelle, nous avons isolé une petite quantité de cristaux, fondant à 67°-69°.

Nous avons voulu aussi préparer quelques carbures β -diacétyléniques aromatiques : arylaliphatiques ou symétriques avec deux noyaux. Mais les différents essais que nous avons effectués dans ce sens n'ont jamais réussi. Que nous fassions réagir le bromure de phénylpropargyle sur le dérivé sodé de carbures acétyléniques aliphatiques, ou l'inverse, en laissant réagir le bromure de la série aliphatique sur le dérivé sodé du phénylacétylène, le résultat est toujours le même. Nous constatons que la soudure des deux molécules se fait toujours moins bien, ici, que dans la série aliphatique, dans les mêmes conditions opératoires, et comme produit final de ces essais, nous n'avons absolument rien obtenu d'autre que de la résine. De ces expériences, nous tirons les deux conclusions suivantes :

1° L'atome de brome du bromure de phénylpropargyle est moins mobile que celui des bromures de la série aliphatique.

2° Les carbures β -diacétyléniques possédant un ou deux noyaux aromatiques en position α par rapport à la triple liaison sont encore plus fragiles que ceux de la série aliphatique.

Préparation du dérivé sodé de carbures acétyléniques. - Au commencement de nos recherches, nous

avons suivi la méthode de Moureu et Delange (53) pour la préparation du dérivé sodé, qui consiste à traiter les grains de sodium, dans un milieu convenable, généralement dans l'éther, par le carbure acétylénique choisi. Mais après quelques essais préliminaires, nous avons constaté qu'il est impossible de nous en servir ici. En effet, dans les grains de sodium, il reste toujours un peu de ce métal non attaqué, par suite de la couche protectrice du dérivé sodé formé. Ce reste de sodium réagit alors sur le bromure avec une vitesse beaucoup plus grande que celle de ce même bromure sur le dérivé sodé, et donne naissance à des carbures γ -diacétyléniques qu'il est impossible de séparer d'avec les isomères β . Nous avons alors adopté la méthode utilisant l'amidure de sodium comme agent de sodation (54). Ce dernier, pouvant être obtenu à l'état d'une poudre extrêmement fine, nous donne toute satisfaction. D'autre part, comme la réaction de soudure doit se faire à une température de 140° , nous avons utilisé le xylène comme milieu de sodation. Nous avons toujours opéré de la manière suivante : Dans un ballon d'un litre à trois tubulures, muni d'un agitateur à joint de mercure, d'un réfrigérant ascendant, et d'une boule à brome, nous avons introduit la quantité voulue d'amidure de sodium finement pulvérisé sous du xylène, et nous y avons ajouté alors une quantité convenable de xylène. Nous portons la température du ballon à 60° environ et nous faisons tomber lentement le carbure

(53) MOUREU ET DELANGE, *Bull.* (3), t. 27, p. 363.

(54) LEBEAU ET PICON, *C. R.*, t. 157, p. 137.

acétylénique à soder, en léger excès, pour être sûr que tout l'amidure ait disparu. Le dégagement de l'ammoniac commence aussitôt et se maintient très régulier pendant toute la durée de l'addition. La masse s'épaissit petit à petit dans le ballon ; nous mettons l'agitateur en marche et maintenons la température vers 60°, pendant au moins six heures (55). On obtient alors une masse jaune-paille, gélatineuse, constituée par le dérivé sodé du carbure acétylénique et c'est sur lui, dans le même appareil, que nous faisons réagir directement nos bromures.

*a) Action du bromure d'amylpropargyle
sur l'heptyne sodé
(diheptynylméthane, ou pentadécadiyne-6-9)
(CH³(CH²)⁴-C≡C-CH²-C≡C-(CH²)⁴CH³)*

Premier essai. — Opération à 80°. — Sur le dérivé sodé de l'heptyne, obtenu au moyen de 5 gr. d'amidure de sodium et de 16 gr. d'heptyne, dans 400 cc. de benzène anhydre, nous avons ajouté lentement 22 gr. de bromure d'amylpropargyle, après avoir porté la température à 80°. Après 4 heures de chauffage à cette température, la teinte brunit légèrement, mais le contenu du ballon reste aussi gélatineuse qu'avant. Il ne semble pas qu'il y ait réaction.

Deuxième essai. — Opération à 100°. — Pensant que ce résultat négatif est dû à l'insuffisance de la température, nous avons ajouté du toluène et distillé une partie du benzène jusqu'à ce que la température

(55) La formation du dérivé sodé est très difficile, il faut un chauffage très long, pour avoir une sodation complète.

du milieu réactionnel atteint 100° , température que nous maintenons pendant 4 heures. Le contenu du ballon brunit davantage et la masse gélatineuse qui remplissait tout le ballon, commence à tomber au fond. Le liquide nageant décèle la présence de beaucoup de brome quand on fait l'essai sur la toile de cuivre.

Troisième essai. — Opération à 130° . — Pour augmenter davantage la température, nous avons ajouté du xylène et distillé une partie du toluène jusqu'à ce que la température atteigne 130° . Après 6 heures de chauffage à cette température, avec agitation, le contenu gélatineux du ballon se sépare en deux couches. La couche liquide, supérieure, est fortement brune tandis que la couche inférieure est constituée par une masse brune pulvérulente. L'essai à la flamme sur la toile de cuivre, ne décèle plus que des traces de brome dans le liquide brun. Nous jetons alors le tout sur l'eau glacée. Aucune réaction violente n'est constatée, ce qui indique que la disparition du dérivé sodé acétylénique est complète. On obtient une séparation nette en deux couches, la couche supérieure, xylénique, est fortement brune. Dans l'eau de décomposition, nous avons dosé la quantité d'ion de brome et nous avons trouvé que 95 % du bromure a réagi. La solution xylénique est soigneusement lavée avec de l'acide sulfurique dilué, du bicarbonate de soude et de l'eau distillée. Après dessiccation sur chlorure de calcium, nous l'avons distillé sous un vide de 4 mm. Nous avons obtenu :

1° 4 gr. d'un liquide bouillant à 134° - 136° , sous 4 mm ;

2° 1 gr. environ d'un liquide bouillant à 150°-152°, sous 4 mm, puis le thermomètre monte rapidement sans montrer aucun palier.

Quelques gouttes d'un liquide fortement brun distillent encore ; puis le contenu du ballon se solidifie complètement comme du brai. L'analyse ci-dessous montre que la portion 1 est bien le diheptynylméthane cherché. La faible quantité de la portion 2 ne nous a pas permis de faire son analyse et nous ne connaissons pas sa nature.

Le rendement en carbure, par rapport au bromure propargylique, est de 15 %.

Sub. = 0,1680 ; CO² = 0,5421 ; H²O = 0,1800 ;

	calculé (C ¹⁸ H ²⁴)	trouvé
C %	88,24	88,01
H %	11,76	11,90

Ctes. physiques :

E_b = 134°-136° ; n_D²¹ = 1,4693 ; d₄²¹ = 0,84

	calculée (C ¹⁵ H ²⁴)	trouvée
Rm	67,54	67,84

*b) Action du bromure d'hexylpropargyle
sur le dérivé sodé de l'octyne
(dioctynyilméthane, ou heptadécadiyne-7-10)*



Dans le même appareil et en suivant le même mode opératoire que dans l'opération précédente, nous avons préparé d'abord, le dérivé sodé de l'octyne, en employant 2 gr. d'amidure de sodium et 9 gr. d'oc-

tyne ; puis nous avons fait réagir, sur ce dérivé sodé, 10 gr. de bromure d'hexylpropargyle. Le chauffage, à 140°, a duré 5 heures. Le contenu du ballon se sépare en deux couches. Nous jetons le tout sur l'eau glacée. Après traitement habituel, nous avons distillé sous un vide de 6 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Après le chassément complet du xylène, le thermomètre monte rapidement à 150°. Nous recueillons alors, avec grande difficulté, 2 gr. environ d'un liquide, coloré en jaune, passant à 150°-155°. L'analyse suivante, malgré qu'elle est mauvaise, montre quand même que ce liquide est bien constitué par le dioctynylméthane cherché. Le thermomètre monte alors rapidement et continuellement jusqu'à 230° sans qu'il distille rien. Par refroidissement, le contenu du ballon laisse déposer des cristaux baignés dans une grande quantité de résine brune foncée et il nous est impossible de les séparer convenablement. Le rendement en dioctynylméthane, par rapport au bromure mis en œuvre, est très faible, atteignant à peine 18 %. Pourtant l'examen de l'eau de décomposition montre que 90 % du bromure est entré en réaction.

Analyse :

Sub. = 0,2515 ; CO^2 = 0,8027 ; H^2O = 0,2850 ;

	calculé ($\text{C}^{17}\text{H}^{28}$)	trouvé
C %	87,93	87,04
H %	12,07	12,59

Ctes physiques :

$\text{Eb}_6 = 150^\circ\text{-}155^\circ$; $n_D^{19} = 1,4700$; $d_4^{19} = 0,842$;

	calculée	trouvée
Rm	76,75	76,89

c) *Action du bromure d'amypropargyle
sur le dérivé sodé de l'octyne*
(Heptynyl octynyl méthane, ou hexadécadiyne-6-9)



Nous avons fait réagir 5 gr. d'amidure de sodium, finement pulvérisé, sur 25 gr. d'octyne, en milieu toluénique. Sur la gelée du dérivé sodé obtenu, nous avons ajouté 13 gr. de bromure d'amypropargyle ; puis nous avons chauffé à 140° pendant 9 heures. Le produit brun obtenu nous a donné, par distillation, sous 15 mm, 3 gr. d'un liquide bouillant à 169°-170°, tout le reste est résinifié dans le ballon. L'analyse montre que le liquide obtenu est bien l'heptynyloctynylméthane cherché. Le rendement en carbure, par rapport au bromure mis en œuvre, est de 20 %. Analyse :

Sub. = 0,2150 ; CO² = 0,6899 ; H²O = 0,2214 ;

	calculé (C ¹⁰ H ¹⁸)	trouvé
C %	88,07	87,50
H %	11,93	11,44

Ctes. physiques :

Eb₁₅ = 169°-170° ; n_D¹⁸ = 1,4694 ; d₄¹⁸ = 0,845

	calculée	trouvée
Rm	72,14	72,16

d) *Action du bromure de nonylpropargyle
sur le dérivé sodé de l'undécyne*
(Diundécynylméthane ou Tricosadiyne-10-13)



Nous avons essayé de préparer ce carbure, que nous présumons être solide, dans l'espoir que la suppres-

sion de la distillation nous permettrait d'obtenir un meilleur rendement en carbure, et par suite d'étudier avec plus de détail, les propriétés de ce corps.

Pour cela, nous avons fait réagir 17 gr. d'undécyne sur 4 gr. d'amidure de sodium, en milieu xylénique, à 70°. La sodation est facile. Sur la gelée jaune-paille obtenue, nous avons laissé tomber, en une seule fois, 24 gr. de bromure de nonylpropargyle. Nous avons porté la température à 140° pendant 8 heures ; un essai du liquide réactionnel sur la toile de cuivre, montre que presque tout le bromure a réagi. La décomposition dans l'eau glacée, donne une séparation nette en deux couches. Le dosage de Br- dans l'eau de décomposition montre que 93 % du bromure a réagi. La solution xylénique, fortement brune, après lavage et séchage, est distillée sous un vide très poussé, pour chasser tout le xylène. Le résidu de distillation, huileux et visqueux, se prend en masse dans un mélange réfrigérant. Le produit obtenu se liquéfie, dès la température ordinaire, et laisse en suspension, un peu de corps solide (0 gr. 5 environ) qu'un essorage, sous le vide nous a permis d'isoler. Ce corps cristallisé dans le xylène, donne un peu de corps fondant à 67°-69°. Il précipite le chlorure mercurique et ne présente aucune réaction de brome. Malheureusement, nous n'avons pas assez de matière pour déterminer sa constitution. Mais nous pouvons penser que c'est bien le triundécynyléthane dissymétrique (undécynyl-12, tétracosadiyne-10-14) provenant de l'action du bromure de nonylpropargyle sur le dérivé sodé du diundécynylméthane, formé dans la première phase de la réaction. L'autre partie du produit de

réaction est recristallisée dans l'alcool absolu. Nous avons pu isoler, après plusieurs cristallisations 1 gr. environ d'un corps solide, jaune, que nous n'avons pas réussi à purifier complètement. Nous avons déterminé son point de fusion à cinq degrés près ; il fond entre 26° à 31°. Mais en ce qui concerne la nature de ce corps, nous pouvons être certain que c'est bien le diundécynylméthane, puisque les autres bromures, par des processus semblables, nous ont toujours donné ces carbures β -diacétyléniques sans réaction secondaire. Nous n'avons pu, ni faire son analyse, ni déterminer ses constantes, parce qu'au cours de ces cristallisations et essorages sous le vide, effectuées à des températures de 2° à 3°, une certaine quantité d'eau a été absorbée par le corps et quand nous essayons de le dessécher sur un dessiccateur d'acide sulfurique dans le vide, le liquide brunit rapidement et ne cristallise plus, même en refroidissant à -10°-12°.

*d) Action du bromure de phénylpropargyle
sur le dérivé sodé de phénylacétylène
(Essai d'obtention du diphénéthylnylméthane)*



Nous avons préparé 1/10 de molécule du dérivé sodé du phénylacétylène, au moyen de 12 gr. de ce carbure et de 4 gr. d'amidure de sodium en milieu xylénique, à 70°. Sur le produit obtenu, nous avons fait réagir 19 gr. de bromure de phénylpropargyle. Le chauffage à 130°, a duré 9 heures. Le contenu du ballon est devenu très brun. Le liquide surnageant, essayé sur la toile de cuivre, décèle la présence de

beaucoup de brome. Mais pour éviter une résinification trop forte, nous avons, sans attendre davantage, décomposé le produit dans l'eau. Le mélange obtenu, privé du xylène dans le vide, est une huile noire, visqueuse, contenant encore du bromure et à partir de laquelle nous n'avons pu rien extraire. Aucune cristallisation, même dans un mélange réfrigérant. Pourtant le dosage de l'ion Br-, dans l'eau de décomposition, nous a montré qu'il y a au moins 50 % du bromure qui a disparu pour donner vraisemblablement, du carbure β -diacétylénique. Pour faciliter la cristallisation de celui-ci, nous avons distillé, sous un très bon vide, l'excès du phénylacétylène et du bromure de phénylpropargyle. Mais nous n'avons obtenu qu'une résinitication complète, dans le fond du ballon.

NOTA. — Pour voir si le résultat ne serait pas meilleur, quand on prépare des carbures β -diacétyléniques arylaliphatiques, nous avons fait deux autres expériences. Dans l'une, nous avons fait réagir du bromure de phénylpropargyle sur le dérivé sodé de l'heptyne et dans l'autre, au contraire, nous faisons réagir le bromure d'amylpropargyle sur le dérivé sodé du phénylacétylène. Mais dans ces deux expériences, nous avons obtenu la même huile noire, visqueuse, de laquelle, rien n'a pu être extrait. Pourtant, ici encore, le dosage de l'ion brome dans l'eau de décomposition a montré, dans les deux cas, que 60 % environ du bromure a réagi.

D'après ces expériences, nous pouvons donc conclure que :

1° La présence d'un noyau aromatique dans la synthèse du carbure β -diacétylénique, a pour conséquence de rendre plus paresseuse la réaction de soudure des deux radicaux constitutants (50 à 60 % de bromure disparu, au lieu de 90-95 % dans les synthèses des carbures purement aliphatiques, effectuées dans les mêmes conditions).

2° La présence du noyau aromatique, au voisinage immédiat d'une triple liaison, augmente la tendance à la résinification des hydrocarbures β -diacétyléniques, à tel point qu'il est impossible de les isoler, tout au moins dans les conditions opératoires, où nous nous sommes placés (Grignard et Lapeyre ont obtenu le diphénéthynylméthane, quoique avec un très mauvais rendement, au moyen du bromure de phénéthynylmagnésium sur l'iodure de méthylène).

CHAPITRE III

Etude des Carbures β - Diacétyléniques Aliphatiques, γ - Diacétyléniques Aliphatiques et des γ - Ènynes.

I. — PROPRIETES COMMUNES A CES TROIS GROUPES DE CARBURES

1. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Ceux qui sont liquides, dans ces trois groupes de corps sont tous visqueux, huileux et teintés légèrement en jaune. Ils possèdent tous une odeur particulière, rappelant celle de l'huile rance et présentent une très grande sensibilité à l'action de la lumière. Ils brunissent rapidement, mais les β sont encore plus sensibles que les γ . Ils sont tous moins lourds que l'eau. Leurs propriétés physiques varient régulièrement suivant la condensation en carbone de leur molécule, la position relative de leurs triples liaisons ne semblent pas avoir une influence notable. Voici un tableau de ces carbures, rangés dans l'ordre croissant du nombre des atomes de carbone. Leurs constantes sont très voisines l'une de l'autre.

<i>Nom du carbure :</i>	<i>Eb. ou F.</i>	<i>Indice :</i>	<i>Densité :</i>
C ¹⁶ ; diheptynylméthane	Eb ₄ = 134°-136° ;	n _D ²¹ = 1,4693 ;	d ₄ ²⁴ = 0,84 ;
C ¹⁹ ; heptynylhepténylméthane	Eb ₁₅ = 155°-156° ;	n _D ¹⁵ = 1,4693 ;	d ₄ ¹⁵ = 0,831 ;
C ¹⁶ ; diheptynyléthane	Eb ₁₀ = 157°-158° ;	n _D ^{22,5} = 1,4686 ;	d ₄ ¹⁷ = 0,846 ;
C ¹⁶ ; heptynoctynylméthane	Eb ₁₅ = 169°-170° ;	n _D ¹⁸ = 1,4694 ;	d ₄ ¹⁸ = 0,845 ;
C ¹⁷ ; dioctynylméthane	Eb ₆ = 150°-155° ;	n _D ¹⁹ = 1,4700 ;	d ₄ ¹⁹ = 0,842 ;
C ¹⁸ ; dioctynyléthane	Eb ₇ = 167°-168° ;	n _D ¹⁹ = 1,4698 ;	d ₄ ¹⁹ = 0,840 ;
C ²⁶ ; diundécynylméthane ...	F. = 24°-29° ;	—	—
C ²⁴ ; diundécynyléthane	F. = 38°5-39° ;	—	—

2. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

A. — Action du chlorure mercurique

Ces trois groupes de carbures donnent tous le précipité blanc avec le chlorure mercurique ; plus rapidement, quand ce réactif est en solution aqueuse, plus lentement quand il est en solution alcoolique. L'analyse montre qu'aussi bien pour les carbures β -diacétyléniques que pour les carbures γ -diacétyléniques, une molécule du carbure fixe une seule molécule de chlorure mercurique.

Analyse (précipité obtenu avec une solution aqueuse de HgCl^2 à 5 %) :

1. Diheptynylméthane :

Sub. = 0,2573 ; AgCl = 0,1560		
	calculé ($\text{C}^{15}\text{H}^{24}, \text{HgCl}^2$)	trouvé
Cl %	14,93	14,98

2. Dioctynyléthane :

Sub. = 0,1630 ; AgCl = 0,0888 ;		
	calculé ($\text{C}^{18}\text{H}^{20}, \text{HgCl}^2$)	trouvé
Cl %	13,72	13,50

Les carbures β -diacétyléniques donnent presque immédiatement un précipité blanc, quand on les agite avec une solution aqueuse de chlorure mercurique à 5 %, tandis que, dans les mêmes conditions, les carbures γ -diacétyléniques ne le donnent qu'après un certain temps. Il semble, d'après ces expériences, qu'un rapprochement des deux triples liaisons dans la molécule, ait pour conséquence, une fixation plus facile de chlorure mercurique. Donc, si les deux tri-

ples liaisons sont en position α , l'une par rapport à l'autre, cette fixation de chlorure mercurique sera probablement encore plus facile, c'est ce que l'expérience de Tchéou Faki (56), sur les carbures α -diacétyléniques, a vérifié ; il a trouvé que ces carbures fixent deux molécules de chlorure mercurique, par molécule de carbure. D'autre part, si les deux triples liaisons s'éloignent assez loin, l'une de l'autre, pour que leur influence ne se fasse plus sentir, il est évident que chaque triple liaison devra fixer une molécule de chlorure mercurique. Nous pouvons donc prévoir, ainsi, un « minimum » dans l'aptitude à la fixation de chlorure mercurique par un carbure diacétylénique. Nous nous proposons de revenir plus tard sur cette étude.

B. — Hydratation.

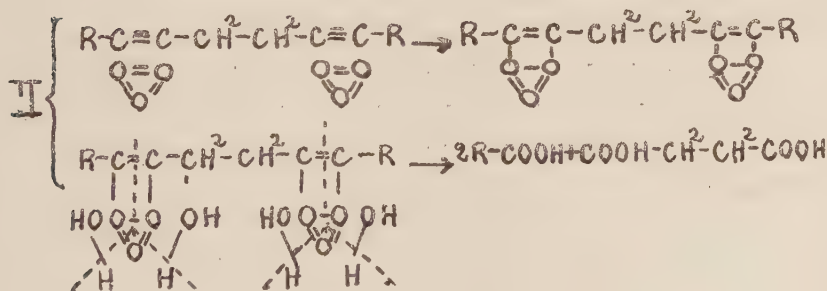
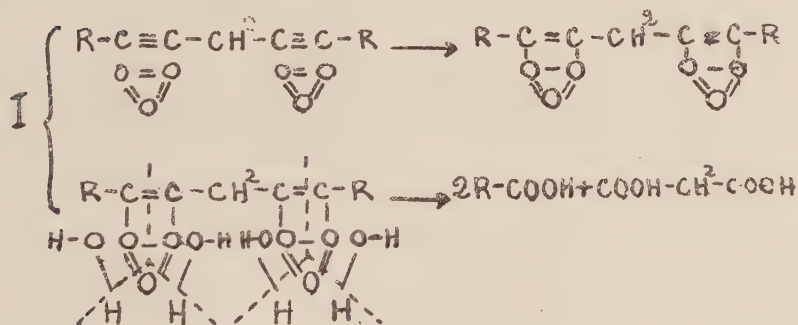
Nous avons fait un essai sur le diheptynylméthane pour voir si une seule triple liaison ou les deux seront hydratées. Comme agent hydratant, nous avons employé un mélange, à partie égale, d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique glacial. Au bout de 7 heures d'agitation, nous avons obtenu une sorte de résine noire huileuse, à partir de laquelle, il nous est impossible d'extraire quoi que ce soit. Par suite du peu de produit, que nous avons à notre disposition, nous n'avons pas continué.

C. — Action de l'ozone.

Ces études ont été faites, en vue de déterminer si les corps obtenus, d'une part, par l'action des carbu-

(56) *Loc. cit.*

res 1-bromo 2-acétyléniques sur le dérivé sodé des carbures acétyléniques vrais et, d'autre part, par l'action du magnésium sur ces mêmes carbures 1-bromo 2-acétyléniques sont bien respectivement des carbures β -diacétyléniques et γ -diacétyléniques. En effet, si nous avons un carbure β -diacétylénique, nous aurons, suivant l'équation (1), deux molécules d'acide monobasique saturé et une molécule d'acide malonique, comme produit de décomposition de l'ozonide formé, tandis que si nous avons affaire au carbure γ -diacétylénique, nous aurons, suivant l'équation (2), deux molécules d'acide monobasique saturé et une molécule d'acide succinique.



L'appareil que nous avons utilisé pour produire de l'ozone, est celui qui a été monté par M. Dœuvre, chef de travaux à la Faculté des Sciences de Lyon, pour son étude sur le citronnellol et rhodinol, par l'ozonisation quantitative. Il se compose de trois tubes de Berthelot doublés plongeant dans des bocalx de verre contenant de l'eau sulfurique à 5 %. C'est cette eau qui constitue l'armature externe. L'armature interne est constituée par le même liquide. Ces tubes sont reliés ensemble par des tubes de verre plongeant dans des cuvettes contenant du mercure et montés en série pour le passage de l'oxygène ainsi que pour celui du courant électrique. Les armatures internes sont en communication avec l'un des pôles du secondaire d'un transformateur, les armatures externes sont reliées à la terre. Le courant utilisé provient d'un courant continu du secteur, de 110 volts. Il est transformé, au moyen d'une commutatrice, en un courant alternatif de 50 périodes, d'une intensité d'un ampère environ et d'un voltage de 80-90 volts. Ce courant agit sur un transformateur dont l'un des pôles du secondaire est relié à la terre et l'autre pôle possède un voltage de 8.000 volts environ. L'oxygène employé, provenant de la distillation de l'air liquide, est desséché par deux barbotages dans l'acide sulfurique concentré et passe à une vitesse de 2 litres 2 à l'heure. La concentration de l'ozone obtenu est de 7 % environ en poids.

a) Action de l'ozone sur le diheptynylméthane

1 gr. du diheptynylméthane et 20 cc. de tétrachlorure de carbone pur et sec sont placés dans le pré-

mier ozoniseur ; 20 cc. de tétrachlorure de carbone sont placés dans le second tube pour arrêter, en cas de besoin, le diheptynylméthane entraîné. Dès le début du passage de l'ozone, l'absorption de ce gaz par le carbure n'est pas complète, Cette constatation est en accord avec les expériences de Brus et Peyresblanques (57) qui signalent aussi cette absorption incomplète de l'ozone par les composés acétyléniques. Au bout de 9 heures de passage de l'ozone, le liquide devient vert-olive, avec des petits cristaux blancs sur la paroi du tube. Le liquide est alors transvasé, avec précaution, dans un petit ballon et le tube est rempli par de la glace pilée. Nous avons soumis le liquide à une distillation, sous le vide, sans chauffage, pour chasser tout le tétrachlorure de carbone. Un liquide verdâtre, très visqueux, reste dans le fond du ballon. Ce dernier, rempli aussi avec de la glace pilée, est laissé reposer pendant une nuit. On le chauffe alors, le lendemain, en même temps que le tube ozoniseur, au bain-marie, pendant 4 heures, pour assurer une décomposition complète de l'ozonide. La solution aqueuse obtenue est fortement acide. Nous l'avons neutralisée, en présence de phaléine comme indicateur. Nous y avons ajouté un excès de nitrate d'argent en solution aqueuse. Un précipité blanc se forme immédiatement. Nous l'avons isolé et analysé. L'analyse montre que c'est bien le sel d'argent de l'acide malonique $(C^H^O)Ag^+$. L'eau résiduelle, fortement acidulée, abandonne un liquide huileux, rougeâtre.

(57) BRUS ET PEYRESBLANQUES, *C. R.* (1930), t. 190, p. 685.

et facilement soluble dans la potasse ; il se solidifie dans un mélange réfrigérant et fond de 1° à 5°. Malgré que nous n'avons pas pu le purifier complètement, ni faire son analyse, il n'y a aucun doute que c'est bien à l'acide hexanoïque que nous avons affaire. La caractérisation de ces deux acides, nous démontre, d'une façon indiscutable, la constitution de nos carbures β -diacétyléniques.

b) Action de l'ozone sur le diheptynylthane.

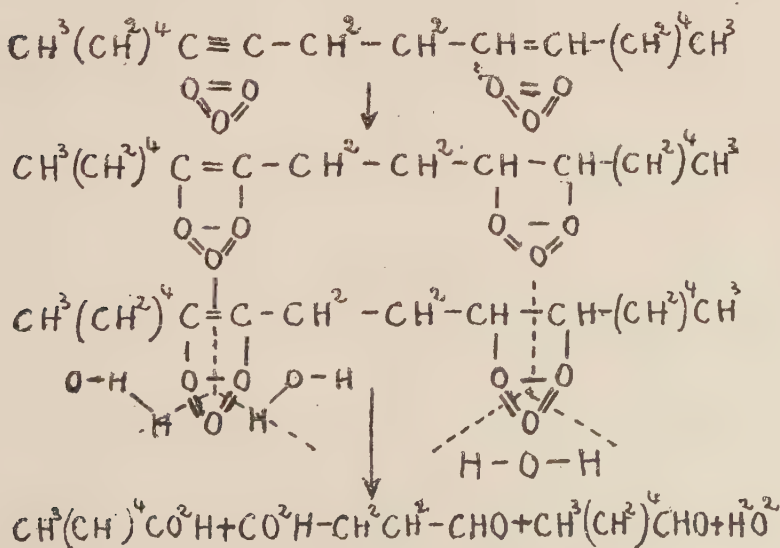
En suivant exactement le même mode opératoire que dans l'expérience précédente, nous avons traité 1 gr. de diheptynylthane, par l'ozone pendant 9 heures. L'ozonide obtenu, sous forme de liquide verdâtre, a été décomposée dans l'eau. La solution aqueuse, limpide, présente fortement des réactions acides. Nous l'avons divisée en trois parties auxquelles nous avons fait subir les essais suivants : Une première partie de cette eau, additionnée d'un excès d'ammoniaque, a été évaporée à sec, au bain-marie. Le résidu obtenu, couvert d'une pincée de poudre de zinc et chauffé à feu nu, dégage une vapeur qui colore en rouge vineux, un copeau de sapin, trempé préalablement dans l'acide chlorhydrique concentré. Une deuxième partie de la solution aqueuse a été évaporée à sec. Le résidu rougeâtre a été sublimé dans le vide. Nous avons obtenu des fines aiguilles blanches, fondant à 117°-118°. C'est anhydride succinique. Enfin la troisième partie de la solution aqueuse a été neutralisée par la potasse, en présence de phtaléine ; elle précipite alors une solution de chlorure ferrique, en rouge brun

et le nitrate d'argent, en blanc. Tous ces faits caractérisent, d'une façon certaine, l'acide succinique. Ainsi la constitution de nos carbures γ -diacétyléniques est déterminée.

3. Action de l'ozone sur l'heptynylhepténylthane.

Nous savons que, quand on décompose, dans l'eau, l'ozonide d'un corps organique contenant une double liaison dans la molécule, on obtient, comme produits de décomposition, d'une part, de l'eau oxygénée ou d'un peroxyde, et d'autre part, d'un cétone ou d'une aldéhyde suivant le cas. Ces derniers sont susceptibles d'être isolés, si on prenait la précaution de les soustraire à l'action oxydante de l'eau oxygénée engendrée.

Pour déterminer la constitution de l'heptynylhepténylthane, il nous suffit alors de le traiter par l'ozone et de chercher, dans l'eau de décompositoin de l'ozonide formé, la présence de l'eau oxygénée et d'hexanal.



L'expérience suivante nous a permis non seulement de caractériser, d'une façon certaine, l'eau oxygénée mais encore d'isoler l'oxime de l'hexanal. Aussi la constitution de l'heptynylheptényléthane est-elle déterminée sans aucune équipe possible.

1 gr. d'heptynylheptényléthane a été traité par l'ozone en suivant exactement le même mode opératoire que pour le diheptynyléthane. L'ozonide obtenu est aussi verdâtre. Nous avons décomposé, dans l'eau, une partie de celui-ci, en vue de déceler la présence de l'eau oxygénée ; l'essai a été tout à fait concluant, l'eau de décomposition a donné, en dehors de toutes ces réactions d'oxydations, la coloration rouge orangée, caractéristique, de l'eau oxygénée, quand on la met en présence d'acide titanique (analyse qualitative, Treadevell). Le reste de l'ozonide a été décomposé dans 75 cc. d'eau, contenant 10 gr. de sulfite de soude (qui a pour rôle de protéger l'aldéhyde formée contre l'oxydation), 5 gr. de $\text{CO}^{\circ}\text{Na}^{\circ}$ et 10 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Nous avons pu, ainsi, isoler, avec difficulté, une très faible quantité d'un corps solide fondant à 49° - 50° , au lieu de 51° , point de fusion d'oxime d'hexanal. Par contre, nous avons trouvé beaucoup d'acide succinique et hexanoïque, ce qui prouve qu'une grande partie d'hexanal et d'acide $\text{COOH-CH}^{\circ}\text{-CH}^{\circ}\text{-CHO}$ a été oxydée.

II. — PROPRIETES PARTICULIERES A CHAQUE GROUPE DES CARBURES

1. DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ DES DEUX HYDROGÈNES CENTRAUX DES CARBURES β -DIACÉTYLÉNIQUES

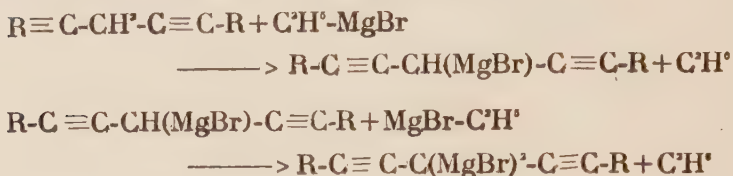
A) *Partie théorique.* — Nous savons que toutes les fois que des atomes ou des groupements atomiques non saturés se trouvent dans le voisinage immédiat de CH^2 ou de CH , le « champ de valence » de l'atome d'hydrogène est relâché et cet atome d'hydrogène acquiert une mobilité plus ou moins grande et une aptitude réactionnelle plus ou moins prononcée. C'est le cas du diphénylméthane, de l'indène, des éthers sels β -cétoniques, des β -dicétones, des β -diacides, des carbures 1-acétyléniques, des β -énynes, etc. Or, nos carbures β -diacétyléniques possèdent deux atomes d'hydrogènes centraux encadrés par deux triples liaisons, ces atomes d'hydrogènes doivent posséder une mobilité particulièrement accentuée.

Grignard et Lapeyre ont déjà fait une étude dans ce sens, avec diphénéthynylméthane. Ils ont trouvé qu'à 35° , l'acidité est de 0,95 et qu'à 80° , elle est de 1,81.

Nous avons voulu contrôler si le CH^2 central d'un carbure β -diacétylénique aliphatique, le diheptynylméthane, présenterait une acidité comparable à celle de son homologue diaromatique. La méthode employée, étant la même, nos résultats doivent être tout à fait comparables.

Cette méthode est basée sur ce fait que les deux atomes d'hydrogènes centraux de ces carbures β -di-

acétyléniques, étant très mobiles, ont la faculté de déplacer le radical éthyle du bromure d'éthylmagnésium suivant les deux équations suivantes :

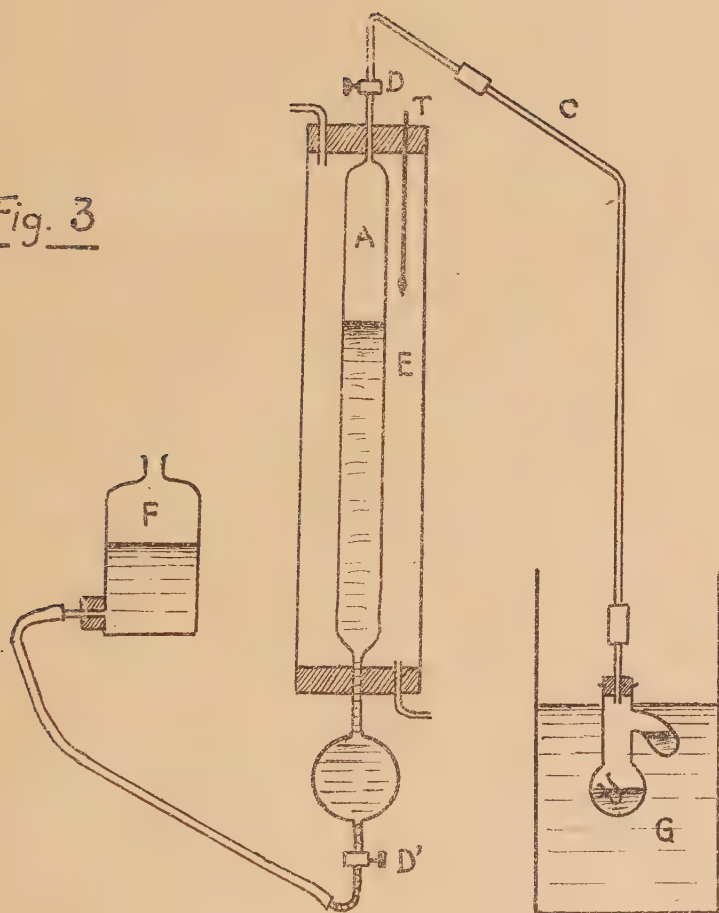


C'est par le volume d'éthane dégagé que l'on détermine la mobilité du premier atome d'hydrogène, puis du premier et du deuxième atomes d'hydrogènes, dans des conditions déterminées. Nous appellerons « acidité » de la molécule, le rapport du volume d'éthane dégagé, au volume total d'éthane que libérerait réaction complète d'un atome d'hydrogène du CH^2 .

B. Description de l'appareil employé. — L'appareil que nous avons utilisé est en service dans le laboratoire de M. Grignard depuis plusieurs années. C'est une modification de l'appareil de Zerewitinoff. Il se compose essentiellement de deux parties distinctes. La première partie sert à mesurer le volume gazeux dégagé et la deuxième partie sert à provoquer la réaction entre le bromure d'éthylmagnésium et le composé à étudier.

La première partie se compose d'une burette graduée (voir figure 3) A verticale de 150 cc. de capacité, qui rappelle un peu la burette de Bunte ; elle est fermée en haut et en bas par deux robinets. Le robinet supérieur D permet d'isoler la burette ou de la mettre en relation avec la deuxième partie de l'appareil, par l'intermédiaire d'un tube capillaire courbé

Fig. 3



C. Par le robinet inférieur D', la burette est reliée, au moyen d'un tube de caoutchouc à un flacon tubulé F, de 500 cc. de capacité, contenant de l'eau. Enfin, pour maintenir la constance de la température dans la burette, elle est entourée par une chemise E, contenant de l'eau dont la température, indiquée par le petit thermomètre T, est très sensiblement celle du laboratoire.

La deuxième partie de l'appareil se compose d'un petit ballon B, dont le modèle a été indiqué par Zerewitinof ; il est en pyrex, de 20 à 30 cc. de capacité. Sur le col de ce ballon, est soudée une petite ampoule légèrement inclinée, M, de 7-8 cc. de capacité. Ce ballon B, est fermé par un bouchon de caoutchouc, percé d'un trou donnant passage au tube capillaire C. Enfin, tous les raccords sont faits avec du bon caoutchouc à vide pour éliminer toute possibilité de perte du gaz, tout en assurant la souplesse nécessaire pour le maniement du ballon laboratoire B.

C) *Marche d'une opération.* — La substance est pesée (0 gr. 2 environ) dans une petite capsule en verre qu'on introduit dans le ballon laboratoire B, contenant 2 à 4 cc. d'éther anhydre (ou un autre solvant convenable, tels que l'oxyde d'amyle, suivant la température à laquelle on veut opérer). A l'aide d'une pipette, légèrement courbée vers sa pointe, on introduit 6-7 cc. de bromure d'éthylmagnésium, à 2 molécules par litre, dans la petite ampoule latérale du ballon B, en évitant avec soin de laisser tomber le magnésien sur la substance. On adapte ce ballon, au moyen du bouchon de caoutchouc, au tube capillai-

re C. On enlève le robinet supérieur D, de la burette et on la remplit d'eau en soulevant F. En même temps on plonge entièrement le ballon de Zerewitinoff dans le bac G, plein d'eau, à la même température que la chemise de la burette et qui joue le rôle de thermostat. L'équilibre de température est très vite établi ; on remet alors le robinet en place, en laissant communiquer la burette avec le ballon B. Après avoir créé une légère dépression dans la burette, en abaissant le flacon F, pour faciliter le passage du gaz dans la burette, on incline légèrement le petit ballon B, de telle sorte que le magnésien tombe sur la substance qui occupe le fond. Le dégagement du gaz commence aussitôt. On porte le ballon B dans un liquide (eau généralement), chauffé à la température à laquelle on veut étudier la mobilité de l'hydrogène. Le gaz se dégage, en refoulant l'eau de la burette A ; on abaisse en même temps, le vase communiquant F, pour éviter une contre-pression. Quand le dégagement gazeux s'arrête, on abaisse davantage le flacon F, de manière à créer une nouvelle dépression qui complète le dégagement du gaz encore dissous dans le solvant.

Quand on effectue l'expérience à 35°, le plus simple est de porter à ébullition la solution étherée, jusqu'au moment où l'éther se condense au sommet du tube capillaire.

Quand l'une ou l'autre manœuvre a été faite, suivant le cas, on ferme le robinet de communication et on replonge le ballon B dans le thermostat pendant un quart d'heure au moins, pour le mettre en

équilibre avec le gaz de la burette. Ensuite, on rétablit doucement la communication entre les deux parties de l'appareil ; l'eau remonte dans la burette et on suit son niveau avec le flacon F, de façon que le gaz reste à la pression ambiante. Aussitôt que le mouvement ascendant s'arrête, on lit le volume gazeux sur la graduation de la burette. Si l'on attendait, on verrait le volume gazeux, après un court temps d'arrêt, diminuer à nouveau par dissolution du gaz dans le solvant.

Soit V_{cc} , le volume gazeux mesuré, sous la pression barométrique H , et à la température t , indiquée par le thermomètre. Soient F et f les tensions de vapeur du solvant employé et de l'eau, à la température t , le volume du gaz V_0 (contenant une forte proportion de vapeur d'éther et d'eau) ramené aux conditions normales de température et de pression, est donné par la formule suivante :

$$V_0 = V \times \frac{H-(F+f)}{760} \times \frac{273}{273+t}$$

L'erreur dans l'éther ordinaire est de 5 à 6 %.

D) Résultats obtenus. — Nous avons fait deux expériences sur le diheptynylméthane, l'une à la température de 35°, l'autre à 80°. Nous avons trouvé qu'à la température ordinaire, l'acidité est nulle ; à 35°, elle est de 0,57 et à 80°, elle est de 1,25, la valeur maxima étant 2.

Première expérience : Température de l'opération : 35° ;

Solvant employé : éther ;

Prise d'essai = 0 gr. 1955 ;

Ethane théorique pour acidité 1 : 21 cc.

Ethane dégagé : 12 cc. (V=34, H=746, t=20°,

$F_{20} = 442$, $f_{20} = 17,40$),

Acidité = 0,57.

Deuxième expérience : Température de l'opération : 80° ;

Solvant employé : benzène+éther ;

Prise d'essai = 0 gr. 1755 ;

Ethane théorique pour acidité 2 = 38 cc. ;

Ethane dégagé = 25 cc. (V=107,5, H=750, t=21,

$F_{21} = 462,9$, $f_{21} = 18,5$, $f_{21}^{C_6H_6} = 79$).

Acidité = 1,32.

2. ESSAI D'ISOMÉRISATION DES CARBURES

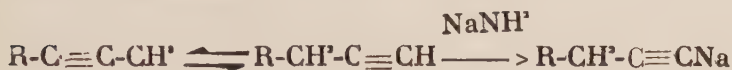
γ -DIACÉTYLÉNIQUES EN CARBURES β -DIACÉTYLÉNIQUES

AU MOYEN DE L'AMIDURE DE SODIUM.

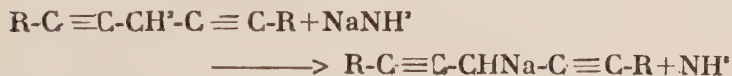
A) *Partie théorique.* — Nous savons que (59) l'amidure de sodium a le pouvoir de déplacer la triple liaison de l'intérieur de la molécule vers l'extérieur, autrement dit, isomériser les carbures 2 ou 3-acétyléniques en 1-acétylénique. Le pouvoir isomérisant de l'amidure est dû à sa tendance à former un dérivé sodé insoluble, avec les carbures 1-acétyléniques ;

(59) BOURGUEL, *Thèse, Paris* (1925).

on passe ainsi, d'une réaction équilibrée à un système irréversible.



C'est en quelque sorte la même chose qu'en chimie minérale, lorsqu'on transforme un système réversible en système irréversible, en précipitant une solution saline, par exemple, au moyen d'un réactif approprié. Puisque les hydrogènes centraux de nos carbures β -diacétyléniques ont le pouvoir de déplacer le radical éthyle du bromure d'éthylmagnésium, ils peuvent très bien, par analogie avec les carbures 1-acétyléniques, déplacer le radical NH' de l'amidure de sodium et donne un dérivé sodé.



Dès lors, nous avons le droit de penser qu'à une température suffisamment élevée, nos carbures γ -diacétyléniques pourraient très bien s'isomériser en carbures β -diacétyléniques, sous l'action de l'amidure de sodium ; ce qui constituerait, si cette opération se faisait avec un bon rendement, une autre méthode de préparation des carbures β -diacétyléniques.

Nous devons dire, dès maintenant, que les réactions marchent bien dans le sens prévu, puisque nous avons constaté un dégagement d'ammoniac égal à 60 % de la théorie (pour la transformation totale du γ -diacétylénique en β -diacétylénique), phénomène qui ne peut être expliqué que par l'isomérisation du γ en β . Seulement, par suite de la très grande fragilité des

carbures β -diacétyléniques, ils se résinifient immédiatement, dès sa formation, de sorte que nous n'avons plus trouvé, comme produit de réaction, qu'une résine noire, de laquelle nous n'avons pu rien extraire.

B) Partie expérimentale. — Nous avons traité 4 gr. de diundécynyléthane par 0 gr. 5 d'amidure de sodium finement pulvérisé, dans l'appareil classique de préparation des carbures acétyléniques à partir des dérivés chlorés. Le solvant employé était du pétrole bouillant à 180°-200°. Le dégagement d'ammoniac commence à partir de 140 environ, et s'accélère vers 160°-170°. Nous avons maintenu cette température pendant 2 heures $\frac{1}{2}$, le dégagement du gaz cesse alors presque complètement. Le dosage de l'ammoniac dégagé montre qu'il y a au moins 60 % du carbure γ -diacétylénique qui est transformé en β -diacétylénique. La masse obtenue, semi-fluide, est noire. Après la décomposition dans l'eau et traitement habituel, il reste un liquide noir que nous avons distillé dans le vide pour chasser le pétrole. Nous obtenons alors un liquide huileux noir qui n'abandonne rien, même dans un mélange réfrigérant ; évidemment ceci est dû à une résinification très forte de nos carbures, si ce n'est pas totale, parce que nos deux carbures cristallisent tous très bien. Comme nous ne pouvons pas penser à distiller nos carbures, par suite de leur très grande fragilité et de leur point d'ébullition certainement très élevé, nous avons bien été obligés de renoncer à toute investigation plus approfondie sur ces résines et de nous contenter du dégagement d'ammoniac, comme le seul indice de l'isomérisation des carbure γ -diacétyléniques en β -diacétyléniques.

CONCLUSIONS

Nous pouvons résumer les résultats de nos travaux de la façon suivante :

I. — Nous avons rendu plus pratique la méthode de Lebeau et Picon pour la préparation des carbures 1-acétyléniques, au moyen du dérivé monosodé de l'acétylène dans l'ammoniac liquide. Grâce à notre modification, il devient possible de préparer avec une grande facilité, les carbures acétyléniques vrais, surtout les premiers termes de la série aliphatique, en quantité assez importante pour pouvoir s'en servir comme matières premières, ce qui facilitera les recherches dans ce domaine.

II. — Nous avons rendu plus pratique la méthode de préparation des alcools primaires α -acétyléniques, par action de l'aldéhyde formique gazeux sur les magnésiens acétyléniques. Ainsi nous avons pu non seulement raccourcir considérablement la durée de l'opération pour préparer ces alcools (30 minutes au lieu de 2-3 jours), mais, aussi, augmenter le rendement. C'est ainsi qu'au cours de nos recherches, nous n'avons jamais eu de rendements inférieurs à 70 % dans le cas le plus défavorable et que nous avons atteint

90 % dans le cas de l'alcool nonylpropargylique. Nous avons préparé, outre les alcools amypropargylique, hexylpropargylique et phénylpropargylique, corps déjà connus, les trois nouveaux alcools suivants : éthylpropargylique, nonylpropargylique et décylpropargylique.

III. — Nous avons mis au point une méthode de préparation des carbures 1-bromo 2-acétyléniques, en éthérifiant par PBr^3 les alcools primaires α -acétyléniques, cette opération étant effectuée presque sans fixation de HBr sur la triple liaison. Nous avons préparé les 5 nouveaux bromures suivants : bromures d'éthylpropargyle, d'amypropargyle, d'hexylpropargyle, de nonylpropargyle et de phénylpropargyle.

IV. — Nous avons montré que la méthode de Norris (éthérification des alcools au moyen de HBr bouillant à point fixe) si intéressante et si simple pour l'éthérification des alcools saturés et même éthyléniques, ne peut pas être appliquée dans le cas des alcools primaires α -acétyléniques, parce qu'à froid l'éthérification ne se fait pas, tandis qu'à chaud, une fixation d'une molécule d'acide bromhydrique sur la triple liaison a lieu, en même temps que l'éthérification de la fonction alcoolique. Nous avons obtenu un dibromure qui possède probablement la formule suivante :



V. — Les carbures 1-bromo 2-acétyléniques fixent 1 molécule de chlorure mercurique par molécule de carbure bromé,

VI. — Ces carbures acétyléniques α -bromés ne s'hydrogènent pas, ou seulement très difficilement, quand on effectue cette hydrogénation avec, comme catalyseur, le palladium colloïdal sur amidon, d'après la méthode Bourguel. Le catalyseur est détruit par le bromure au cours de l'hydrogénation. Le bromure perd son atome de brome et donne naissance aux carbures 2-acétyléniques correspondants.

VII. — Nous avons mis au point une méthode générale de préparation des carbures γ -diacétyléniques en traitant les carbures 1-bromo 2-acétyléniques par du magnésium. Nous avons préparé les carbures γ -diacétyléniques suivants : le diheptynyléthane, le dioctynyéthane et le diundécynyéthane.

VII. — Nous n'avons pu isoler le magnésien mixte de ces bromures alcoyl-propargyliques, en raison, à la fois, de la très grande réactivité de ce corps et de celle de l'halogénure qui lui donne naissance. Le phénomène est analogue à celui que présentent les halogénures d'allyle, mais la réactivité, ici, est encore plus exaltée. La vitesse de réaction du magnésien sur son bromure générateur est notablement supérieur à la vitesse de formation du magnésien lui-même, et aussi à la vitesse de réaction du magnésien sur les groupements fonctionnels comme CO^2 , ou le groupement cétone.

IX. — Nous avons constaté que la fonction cétone ($\text{CH}^2\text{COC}^2\text{H}^2$) agit comme catalyseur négatif pour la formation du magnésien de ces carbures.

X. — Nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation des carbures acétyléniques disubstitués en faisant réagir un magnésien aliphatique saturé sur les bromures alcoylpropargyliques. Nous avons ainsi préparé, avec un très bon rendement, le propylpentylacétylène.

XI. — Nous avons montré que les magnésiens acétyléniques ne réagissent pas sur ces bromures même à 110°.

XII. — Par contre, le dérivé sodé des carbures acétyléniques réagit sur ces bromures en donnant naissance à des carbures β -diacétyléniques. Cette nouvelle méthode, malgré le faible rendement qu'elle peut donner, n'en reste pas moins une des rares méthodes de préparation des carbures β -diacétyléniques presque inconnus, encore, de nos jours. Nous avons obtenu les carbures suivants : le diheptynylméthane, le dioctynylnéthane, le diundécynylnéthane et l'heptynyloctynylnéthane.

XIII. — Nous avons montré que l'action du sodium sur les bromures alcoyl-propargyliques donne naissance par la réaction de Wurtz, à des carbures γ -diacétyléniques tout comme le magnésium. Seulement quand le sodium employé est en excès, il réagit sur l'eau au moment de la décomposition du produit de réaction et donne de l'hydrogène naissant qui transforme une des deux triples liaisons du carbure γ -diacétylénique en double liaison de sorte qu'on obtient une nouvelle série des carbures, les γ -énynes. Nous avons ainsi obtenu l'heptynylhepténylthane,

XIV. — Nous avons trouvé que les carbures β et γ -diacétyléniques, fixent tous deux, une seule molécule de HgCl^2 . La vitesse de fixation de ce réactif par les β -diacétyléniques est plus grande que par les γ -diacétyléniques.

XV. — Les carbures β -diacétyléniques possèdent 2 atomes d'hydrogènes centraux, très mobiles, cette mobilité augmente avec la température. C'est ainsi que nous avons trouvé qu'à la température ordinaire, l'acidité des deux atomes d'hydrogène est nulle, à 35° , l'acidité du premier atome d'hydrogène est de 0,57, à 80° , l'acidité est égale à 1,32.

XVI. — Les carbures γ -diacétyléniques s'isomérisent en β -diacétyléniques, sous l'influence de l'amidure de sodium, à partir de 140° . Seulement, le carbure engendré est immédiatement résinifié par le réactif.

Nous donnons ci-après un tableau des corps nouveaux que nous avons préparés, avec l'indication des constantes que nous avons déterminées.

Tableau des Corps

Nos	Nom du Corps	Point d'ébullition, ou de fusion
1	Alcool éthylpropargylique $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}^2\text{OH}$ pentynol - 2-1	$\text{Eb}_{54} = 81^\circ - 82^\circ$
2	Alcool nonylpropargylique $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^8\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}^2\text{OH}$ dodécynol - 2-1	$\text{F} = 29^\circ 5' - 30^\circ$
3	Alcool décylpropargylique $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^9\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}^2\text{OH}$ tridécyne - 2-1	$\text{F} = 34^\circ - 35^\circ$
4	Bromure d'éthylpropargyle $\text{CH}^3\text{CH}^2-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ Bromo. 1 pentyne 2	$\text{Eb}_{76} = 147^\circ - 148^\circ$
5	Bromure d'octylpropargyle $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^7\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ Bromo. 1 Octyne. 2	$\text{Eb}_{15} = 92^\circ - 93^\circ$
6	Bromure d'hexylpropargyle $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^5\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ Bromo. 1. nonyne 2	$\text{Eb}_9 = 112^\circ - 113^\circ$
7	Bromure de nonylpropargyle $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^8\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ Bromo 1. dodécyne. 2	$\text{Eb}_7 = 131^\circ - 132^\circ$
8	Bromure de phénylpropargyle $\text{C}^6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ Bromo 1 phénylpropyne 2	$\text{Eb}_6 = 107^\circ - 108^\circ$
9	Dibromo-1-3 - Octène. 2 $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^3\text{CBr} = \text{CH}-\text{CH}^2\text{Br}$	$\text{Eb}_{20} = 125^\circ - 127^\circ$

Nouveaux Préparés

Indice	Densité	R _m		E _m
		calculée	trouvée	
$\eta_o^{16} = 1,4535$	$d_H^{19} = 0,91$	24,83	24,97	
—	—	—	—	
—	—	—	—	
$\eta_o^{24} = 1,4983$	$d_H^{24} = 1,373$	31,20	31,24	
$\eta_o^{16} = 1,4927$	$d_H^{17} = 1,208$	45,00	45,39	
$\eta_o^{17} = 1,4901$	$d_H^{17} = 1,185$	49,61	49,60	
$\eta_o^{20} = 1,4828$	$d_H^{17} = 1,093$	63,52	64,22	
$\eta_o^{19} = 1,6250$	$d_H^{19} = 1,413$	46,32	48,82	2,50
$\eta_o^{20} = 1,5165$	$d_H^{17} = 1,479$	54,29	55,17	

N ^{os}	Nom du Corps	Point d'ébullition ou de fusion
10	Tropyl pentyl acétylène $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^2\text{C} \equiv \text{C}-(\text{CH}^2)^4\text{CH}^3$ Decyne - 4	$\text{Eb}_{14} = 67^\circ - 68^\circ$
11	Diheptynyléthane $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^4\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}^2)^4\text{CH}^3$ Hexadécadiyne - 6-10	$\text{Eb}_{10} = 157^\circ - 158^\circ$
12	Dioctynyliéthane $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^5\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}^2)^5\text{CH}^3$ Octadécadiyne 7-11	$\text{Eb}_7 = 167^\circ - 168^\circ$
13	Dimodécynyliéthane $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^8\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}^2)^8\text{CH}^3$ Tétracosadiyne 10-14	$\text{F} = 38^\circ 5' - 39^\circ$
14	Heptynylheptényliéthane $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^4\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}^2)^4\text{CH}^3$ Hexadécényne - 10-6	$\text{Eb}_{15} = 155^\circ - 156^\circ$
15	Diheptynylméthane $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^4\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}^2-\text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}^2)^4\text{CH}^3$ Pentadécadiyne - 6-9	$\text{Eb}_{14} = 134^\circ - 136^\circ$
16	Dioctynyliéthane $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^5\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}^2-\text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}^2)^5\text{CH}^3$ Heptadécadiyne 7-10	$\text{Eb}_6 = 150^\circ - 155^\circ$
17	Heptynyloctynyliéthane $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^4\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}^2-\text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}^2)^5\text{CH}^3$ Hexadécadiyne 6-9	$\text{Eb}_{15} = 169^\circ - 170^\circ$
18	Dimodécynyliéthane $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^8\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}^2-\text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}^2)^8\text{CH}^3$ Tétracosadiyne 10-13	$\text{F} = 24^\circ - 29^\circ$

Indice	Densité	R _m		E _m
		calculée	trouvée	
$\eta_o^{17} = 1,4471$	$d_u^{17} = 0,785$	46,33	46,90	
$\eta_o^{22,5} = 1,4686$	$d_u^{17} = 0,846$	72,08	72,04	
$\eta_o^9 = 1,4698$	$d_u^{19} = 0,841$	81,37	81,48	
—	—	—	—	
$\eta_o^{15} = 1,4693$	$d_u^{15} = 0,831$	73,55	73,78	
$\eta_o^{21} = 1,4693$	$d_u^{21} = 0,840$	67,54	67,84	
$\eta_o^{19} = 1,4700$	$d_u^{19} = 0,842$	76,75	76,89	
$\eta_o^{18} = 1,4694$	$d_u^{18} = 0,845$	72,14	72,16	
—	—	—	—	

TABLE DES MATIÈRES

1^{re} PARTIE - Préparations des alcools primaires α - acétyléniques et de leur bromures

INTRODUCTION	9
--------------------	---

CHAPITRE I

Préparation des carbures 1-acétyléniques.

I. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES ET HISTORIQUES.

1. MÉTHODES DIRECTES	22
2. MÉTHODES INDIRECTES OU SYNTHÉTIQUES ..	24

II. PARTIE EXPERIMENTALE	30
--------------------------------	----

1. PRÉPARATION DES CARBURES 1-ACÉTYLÉNIQUES A PARTIR DES CÉTONES $R-CO-CH^1$ OU DES ALDÉHYDES.

A. PRÉPARATION DE L'HEPTYNE-1	30
B. PRÉPARATION DE L'OCTYNE-1	33
C. PRÉPARATION DE L'UNDÉCYNE-1	36
D. PRÉPARATION DE PHÉNYLACÉTYLÈNE	37

2. PRÉPARATION DES CARBURES 1-ACÉTYLÉNIQUES PAR SYNTHÈSE

A. SYNTHÈSE DU BUTYNE VRAI	39
B. SYTHÈSE DU DODÉCYN- VRAI	47

CHAPITRE II

Préparation des alcools primaires α -acétyléniques. 51

I. CONSIDERATIONS THEORIQUES ET HISTORIQUES	51
II. PARTIE EXPERIMENTALE	56
1. ALCOOL ÉTHYLPROPARGYLIQUE	56
2. ALCOOL AMYLPROPARGYLIQUE	61
3. ALCOOL HEXYLPROPARGYLIQUE	63
4. ALCOOL NONYLPROPARGYLIQUE	64
5. ALCOOL DÉCYLPROPARGYLIQUE	65
6. ALCOOL PHÉNYLPROPARGYLIQUE	66
7. ESSAIS DE PRÉPARATION DE L'ALCOOL PROPARGYLIQUE	68
A. ACTION DE CH_2O SUR $\text{CH}\equiv\text{CNa}$	72
B. ACTION DE CH_2O SUR LE DIMAGNÉSIEN DE L'ACÉTYLÈNE	74
C. ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR LA TRICHLORHYDRINE	75
D. ACTION DE LA POTASSE EN FUSION SUR LA TRICHLORHYDRINE	76
E. ACTION DE LA CHAUX SODÉE SUR LA TRICHLORHYDRINE A TEMPÉRATURES ÉLEVÉES	77

CHAPITRE III

Préparation des éthers bromhydriques des alcools primaires α -acétyléniques.

I. CONSIDERATIONS THEORIQUES ET HISTORIQUES	79
II. PARTIE EXPERIMENTALE	83
1. BROMURE D'ÉTHYLPROPARGYLE	83
2. BROMURE D'AMYLPROPARGYLE	85

3. BROMURE D'HEXYLPROPARGYLE	87
4. BROMURE DE NONYLPROPARGYLE	88
5. BROMURE DE PHÉNYLPROPARGYLE	89

2^e PARTIE - Etude des corps obtenus

CHAPITRE I

Etude des alcools primaires α -acétyléniques.

I. PROPRIETES PHYSIQUES	91
II. PROPRIETES CHIMIQUES	95

CHAPITRE II

Etude des éthers bromhydriques des alcools primaires α -acétyléniques.

I. PROPRIETES PHYSIQUES	97
II. PROPRIETES CHIMIQUES	100
1. ÉTUDE DE LA TRIPLE LIAISON	100
A. FIXATION DE HgCl_2	100
B. HYDROGÉNATION	101
2. ÉTUDE DE LA FONCTION ÉTHER BROMYDRIQUE	103
A. ACTION DU SODIUM	104
a) Généralités	104
b) Partie expérimentale	
a) Heptynaheptényléthane	106
b) Diundécynyléthane	109
c) Essai d'obtention du diphénéthynyl- éthane	110
B. ACTION DU MAGNÉSIUM	111
Synthèses des carbures γ -diacétyléniques	111

a) Généralités	111
b) Partie expérimentale	
α) Diheptynylthane	112
β) Essai d'obtention du méthyléthyl β-octynyl carbinol	114
γ) Dioctynylthane	115
δ) Essai de préparation de l'acide octy- nylacétylénique	116
ε) Diundécynylthane	117
ζ) Essai d'obtention du diphénéthynyl- éthane	118
C. ACTION DES ORGANO-MAGNÉSIENS	120
a) Action des magnésiens aliphatiques	120
Synthèse des carbures acétyléniques di- substitués : propylpentylacétylène.	121
b) Action du magnésien acétylénique ..	123
D. ACTION DES DÉRIVÉS SODÉS DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES	
Synthèse de carbures β-diacétyléniques.	125
a) Généralités	125
b) Partie expérimentale	
α) Diheptynylméthane	130
β) Dioctynylméthane	132
γ) Heptynyloctynylméthane	134
δ) Diundécynylméthane	134
ε) Essai d'obtention du diphénéthynyl- méthane	136

CHAPITRE III

Etude des carbures β-diacétyléniques, aliphatiques, γ-diacétyléniques aliphatiques et des γ-ènynes	139
I. PROPRIETES COMMUNES A CES TROIS GROUPES DE CARBURES	139

1. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES	139
2. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	141
A. ACTION DE CHLORURE MERCURIQUE	141
B. HYDRATATION	142
C. ACTION DE L'OZONE	142
a) Sur le diheptynylméthane	145
b) Sur le diheptynyléthane	146
c) Sur l heptynylheptényléthane.....	147
II. PROPRIETES PARTICULIERES A CHAQUE	
GROUPES DES CARBURES	149
1. DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ DES HYDRO-	
GÈNES CENTRAUX DES CARBURES β -DIA-	
CYLÉNIQUES	149
2. ESSAI D'ISOMÉRISATION DES CARBURES	
γ -DIACÉTYLÉNIQUES EN CARBURES β -DIA-	
CÉTYLÉNIQUES AU MOYEN DE L'AMIDURE	
DE SODIUM	154
CONCLUSIONS	157

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTE

Emission Thermionique

Lu et accepté :

LES MEMBRES DU JURY :

V. GRIGNARD.

R. LOCQUIN.

J. THOVERT.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA
FACULTÉ DES SCIENCES.

V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 24 septembre 1932.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
A. LIRONDELLE.

